Kapillarchemie : eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete / von Herbert Freundlich.

Contributors

Freundlich, Herbert, 1880-1941.

Publication/Creation

Leipzig : Akademische Verlagsgesellschaft, 1922.

Persistent URL

https://wellcomecollection.org/works/xx463rvv

License and attribution

Conditions of use: it is possible this item is protected by copyright and/or related rights. You are free to use this item in any way that is permitted by the copyright and related rights legislation that applies to your use. For other uses you need to obtain permission from the rights-holder(s).

wellcome collection

Wellcome Collection
183 Euston Road
London NW1 2BE UK
T +44 (0)20 7611 8722
E library@wellcomecollection.org
https://wellcomecollection.org

H. FREUNDLICH:

KAPILLARCHEMIE

22500566152

Med
K11655

H. Freundlich:

KAPILLARCHEMIE

Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
Wellcome Library

https://archive.org/details/b29807414

KAPILLARCHEMIE

Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete

von

Prof. Dr. Herbert Freundlich
Mitglied des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie

Mit 157 Figuren im Text und auf Tafeln und 192 Tabellen im Text

ZWEITE
VÖLLIG UMGEARBEITETE AUFLAGE

UNIVERSITY COLLEGE LONDON

LEIPZIG 1922
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Copyright 1922
by Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig.

8330808

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY
Coll. WelMCmec
Coll.
No. QU

Vorwort zur ersten Auflage.

Die Kolloidchemie und das sie umfassende weitere Gebiet der Kapillarchemie sind zur Zeit in lebhafter Entwicklung begriffen. Es könnte unter diesen Umständen bedenklich erscheinen, daß man sie jetzt schon von allgemeinen Gesichtspunkten aus darstellt und sich nicht damit begnügt, das bisher zusammengetragene Material an Versuchen und theoretischen Ideen zu sammeln. Wenn ich es doch versucht habe, so leitete mich dabei der eine Gedanke: geht man von gewissen, allgemeinen Gesichtspunkten aus, so tritt klarer zu Tage, was man nach den bisherigen Arbeiten als gewonnenes Land, was als Neuland ansehen muß, und wo man wohl mit der größten Aussicht auf Erfolg den Spaten frisch einsetzen soll. Gerade das Hervorkehren der allgemeinen Gesichtspunkte machte es notwendig, die Kapillarchemie möglichst ausführlich zu behandeln; denn die Kolloidchemie hat es mit sehr verwickelten Gebilden zu tun, und die Gesetzmäßigkeiten, die die hier beobachteten Erscheinungen beherrschen (Adsorption, Löslichkeitsbeeinflussung, reibungselektrische Vorgänge u. a. m.), lassen sich in diesem Gebiet schwerer entwickeln als bei den einfacheren Systemen der Kapillarchemie. Diese Systeme sind eine notwendige Grundlage, auf der fußend die Kolloidchemie sich leichter aufbauen läßt.

Bei einer nicht referierenden Darstellung läuft man natürlich Gefahr, daß man einseitig wird, und daß Theorien und Hypothesen, die sich später nicht als zweckmäßig erweisen, einen allzu breiten Raum einnehmen. Ich habe, um diesem zu begegnen, die Ergebnisse der Versuche nach Möglichkeit in den Vordergrund geschoben und Theorien und Hypothesen nur dann näher erörtert, wenn sie unmittelbar zu experimentell beantwortbaren Fragen führten.

Das Buch wendet sich vor allem an Chemiker und Physiker. Ich hoffe aber die Darstellung so gehalten zu haben, daß auch der Mediziner und Biologe manche Anregung empfangen wird.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. *H. v. Halban* und besonders Herrn Dr. *W. Neumann* recht herzlich danken für das große Interesse, das sie meiner Arbeit zugewandt haben. Auch Herrn *J. v. Schröder* spreche ich hiermit für seine überaus tätige Beihilfe meinen besten Dank aus.

Leipzig, im April 1909.

Herbert Freundlich.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Es leiteten mich bei der Neuauflage dieses Buches die gleichen Gedanken wie bei der ersten Auflage. Eine gründliche Umarbeitung und Erweiterung war aber nicht zu umgehen. Nicht bloß, weil sich im Laufe der letzten Jahre eine Fülle neuer Erfahrungen angesammelt hatte; es schien mir auch zweckmäßig, neben den kapillarchemischen Einflüssen die Vorgänge beim Kristallisieren, allgemeiner bei der Bildung neuer Phasen, und die Molekularbewegung in besonderen Abschnitten zu behandeln, damit das Buch seinen Untertitel einer Kolloidchemie zu Recht trüge. Die Kapillarchemie nimmt freilich nach wie vor den größeren Raum ein. Es liegt das wesentlich daran, daß es für dies Gebiet an sonstigen Einzeldarstellungen fehlt, während sie für das Kristallisieren wie für die Molekularbewegung vorhanden sind; ich scheute mich deshalb, die Abschnitte über die Messung der Oberflächenspannung u. a. zu kürzen, wie es andernfalls sachlich berechtigt und im Rahmen des ganzen Werkes abgewogener gewesen wäre.

Das Buch entstand im anregenden Umgang mit dem Leiter und den Mitgliedern des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, namentlich den Herren *F. Haber* und *J. Franck*. Es ist mir so nicht möglich, allen denen zu danken, die mir im einzelnen Winke und Hinweise gegeben haben, aber die Herren *R. O. Herzog*, *A. Nathansohn*, *M. Polanyi* und *P. Rona* möchte ich noch besonders nennen. Den Herren *R. O. Herzog* und *W. Jancke* verdanke ich namentlich auch die Röntgenspektrogramme auf den Tafeln I und IV. Für die verständnisvolle Durchsicht der Korrekturen bin ich Herrn *J. Jaenicke*, für die gediegene Anfertigung der Zeichnungen Herrn *H. Kautsky* und für die sorgfältige Niederschrift des Manuskripts Frau *E. Jaenicke* zu großem Dank verpflichtet. Danken möchte ich auch den Verlagsbuchhandlungen von *Otto Spamer, Leipzig, Theodor Steinkopff, Dresden* und *Leipzig* und *Leopold Voss, Leipzig*, für die liebenswürdige Überlassung der Klischees von mehreren Figuren.

Dahlem, im Januar 1922.

Kaiser Wilhelm-Institut f. physik. Chemie
und Elektrochemie.

Herbert Freundlich.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 1

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Kolloidchemie. 7

A. Kapillarchemie 7

1. Die Grenzfläche flüssig-gasförmig 7

Oberflächenspannung und freie Oberflächenenergie 7

Die Oberflächenspannung in der Theorie des flüssigen Zustands . 10

Messung der Oberflächenspannung 17

Die Übereinstimmung der verschiedenen Meßmethoden 32

Die Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten 35

Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung 38

Die Beziehung der Oberflächenspannung zum Binnendruck, zur Kompressibilität und verwandten Größen 58

Oberflächenkrümmung und Dampfdruck 61

Die Oberflächeneigenschaften von Lösungen. Die Adsorption . . 63

Dynamische und statische Oberflächenspannung. Die Adsorptionsgeschwindigkeit 69

Allgemeines über die statische Oberflächenspannung von Lösungen 72

Die Oberflächenspannung von kapillarinaktiven Lösungen 76

Die Oberflächenspannung von kapillaraktiven Lösungen. Die Regel von *Traube* 84

Die Oberflächenspannung von Lösungen mehrerer Stoffe 97

Die experimentelle Prüfung des *Gibbs*schen Adsorptionsgesetzes . 101

Der Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspannung von Lösungen 103

Die Beziehungen der Oberflächenspannung von Lösungen zu deren anderen Eigenschaften 107

Die Adsorption von Gasen an Flüssigkeitsoberflächen 110

Die Geschwindigkeit des Aufstiegs in kapillaren Röhren 114

2. Die Grenzfläche flüssig-flüssig 116

Allgemeines. Meßverfahren 116

Statische und dynamische Grenzflächenspannungen flüssig-flüssig . 118

Die Grenzflächenspannung flüssig-flüssig von Lösungen 119

Die Adsorption an der Grenzfläche flüssig-flüssig 124

Einfluß der Temperatur auf die Grenzflächenspannung flüssig-flüssig 128

Einfluß des Druckes auf die Grenzflächenspannung flüssig-flüssig . 130

Die Spannung an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten und die Oberflächenspannungen der letzteren gegen den Gasraum . . . 131

Seite

3. Die Grenzfläche fest-gasförmig 139
Die Oberflächenspannung fest-gasförmig 139
Allgemeines über die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen 145
Die Adsorptionsgeschwindigkeit an der Grenzfläche fest-gasförmig 146
Das Adsorptionsgleichgewicht an der Grenzfläche fest-gasförmig. Die Adsorptionsisotherme 150
Die Abhängigkeit der Gasadsorption von der Temperatur und der Natur des Gases 156
Die Gasadsorption als Folge einer Oberflächenanziehung. Oberflächenschicht aus mehreren Molekellagen bestehend 165
Die Adsorption als Oberflächenanziehung. Oberflächenschicht nur aus einer Molekellage bestehend. 175
Der Einfluß des Adsorbens auf die Gasadsorption 177
Die Adsorptionswärme 180
Die Adsorption in Gemischen mehrerer Gase 184
Die Adsorption und chemische Vorgänge. 187
1. Ungehemmte Adsorptionskatalysen 187
2. Gehemmte Adsorptionskatalysen 196
Besondere Fälle von Adsorption und Sorption. 204

4. Die Grenzfläche fest-flüssig 207
Die Grenzflächenspannung fest-flüssig 207
Benetzung und Flüssigkeitsverdrängung 211
Die Adsorption von Dämpfen 219
Die Benetzungswärme 226
Allgemeines über die Adsorption gelöster Stoffe 228
Die Geschwindigkeit der Adsorption in Lösungen 229
Die Adsorptionsisotherme in verdünnten Lösungen 232
Die Adsorption in konzentrierten Lösungen 241
Die Adsorptionsisotherme in Lösungen vom Standpunkte der Oberflächenanziehung 249
Der Einfluß des Adsorbens bei der Adsorption in Lösung 250
Die Adsorption durch mehrere Adsorbentien 258
Die Abhängigkeit der Adsorption vom Lösungsmittel 259
Die Abhängigkeit der Adsorption in Lösungen von der Natur des gelösten Stoffes 262
Die Adsorption in einer Lösung mehrerer Stoffe 269
Die Adsorption stark dissoziierter Stoffe 272
Die Adsorption durch heteropolare Adsorbentien 279
Die Adsorbierbarkeit einzelner Ionen 287
Zellulose und einige andere Adsorbentien. Die Kapillaranalyse . 288
Die Adsorption an kristallinischen Flächen 296
Die Adsorption der Radioelemente 298
Der Einfluß der Temperatur auf die Adsorption in Lösungen . . 302
Die Adsorption in Lösungen und chemische Vorgänge 305
1. Ungehemmte Adsorptionskatalysen 306
2. Gehemmte Adsorptionskatalysen 309
Die Theorie der Adsorption 315

Seite

5. Die kapillarelektrischen Erscheinungen 325
a. Die elektrokinetischen Erscheinungen 325
Die physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die die elektrokinetischen Vorgänge beherrschen 326
Einfluß der elektrokinetischen Vorgänge auf die Leitfähigkeit . 337
Die Eigenschaften der bei elektrokinetischen Erscheinungen wirksamen Doppelschicht 339
Die Abhängigkeit der elektrokinetischen Vorgänge in wäßriger Lösung von der Natur der festen Phase 346
Die Abhängigkeit der elektrokinetischen Vorgänge von der Natur und Konzentration der gelösten Stoffe 349
Konzentrationsänderungen bei der Elektrosmose 359
Abnorme Osmose, Elektrostenolyse, Becquerel-Phänomen . . . 364
Elektrokinetische Erscheinungen in nichtwäßrigen Flüssigkeiten 372
Elektrokinetischer Potentialsprung und Phasengrenzkraft an der Grenzfläche flüssig-flüssig 375
Elektrokinetischer Potentialsprung und Phasengrenzkraft an der Grenzfläche Flüssigkeit-Gas 378
Die balloelektrischen Erscheinungen 383
Die Reibungselektrizität 387
Die Vereinigung von Strahlen, Tropfen und Blasen unter dem Einfluß elektrischer Kräfte 389
b. Die Elektrokapillarkurve 391
Die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers in kapillarinaktiven wäßrigen Lösungen 391
Die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers in kapillaraktiven wäßrigen Lösungen 397
Die Bestimmung von Einzelpotentialsprüngen mit Hilfe von Elektrokapillarkurven und Tropfelektroden 406
Weitere elektrokapillare Erscheinungen an Quecksilbergrenzflächen 411
Die elektrokapillaren Erscheinungen an anderen Grenzflächen . 413
c. Einfluß der Adsorption bei elektrolytischen Vorgängen 416
6. Die Eigenschaften von Grenzflächenschichten 419
Theoretische Überlegungen über die Dicke der Grenzflächenschicht 419
Experimentelle Erfahrungen über die Dicke von Grenzflächenschichten 423
Der Feinbau der Oberflächenschichten 430

B. Die Kinetik der Bildung einer neuen Phase 434
Die Keimbildungsgeschwindigkeit in unterkühlten Schmelzen . . . 435
Die Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Lösungen 440
Die Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Schmelzen 444
Der Einfluß von Fremdstoffen auf die Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Schmelzen 448
Das Wesen des amorph-festen Zustandes 452
Die Kristallisationsgeschwindigkeit in übersättigten Lösungen 457
Der Einfluß von Fremdstoffen auf die Kristallisationsgeschwindigkeit in übersättigten Lösungen 459

Seite
C. Die Brownsche Molekularbewegung 466
Die Grundeigenschaften der Brownschen Molekularbewegung 467
Die Gültigkeit der hypsometrischen Formel in einer Emulsion . . . 469
Die Verschiebung als Maßstab der Brownschen Bewegung 472
Die Beziehungen zwischen der Verschiebung und der Diffusion der Teilchen 476
Die Brownsche Rotationsbewegung 480
Die Brownsche Bewegung nichtkugeliger Teilchen 481
Schwankungsgröße und Schwankungsgeschwindigkeit bei der Brownschen Bewegung 482
Die kolloiddispersen Systeme 493
A. Die kolloiden Lösungen. Sole und Gele 494
I. Die Sole 494
a. Die lyophoben Sole 498
1. Allgemeiner Teil 498
Dichte, Lichtbrechung, Oberflächenspannung, Kompressibilität und verwandte Eigenschaften lyophober Sole 498
Die Zähigkeit lyophober Sole 502
Brownsche Bewegung und Diffusion der lyophoben Sole . . 505
Die chemische Natur der Kolloidteilchen lyophober Sole . . . 506
Der osmotische Druck lyophober Sole; Dialyse und Ultrafiltration 513
Optische Eigenschaften kolloider Lösungen. Das Tyndallsche Phänomen 518
Tyndall-Phänomen und Farbe bei lyophoben Solen mit stark absorbierenden metallischen Teilchen 522
Das Ultramikroskop 529
Die Kataphorese in lyophoben Solen 533
Die elektrische Ladung eines Kolloidteilchens 537
Die Leitfähigkeit lyophober Sole 540
Die magnetischen Eigenschaften hydrophober Sole 543
Die Größe der Kolloidteilchen 543
Die Gestalt der Kolloidteilchen 552
Die Doppelbrechung lyophober Sole 558
Die Formart der Kolloidteilchen in lyophoben Solen . . . 565
Die Beständigkeit lyophober Sole. Allgemeines 569
Die Abhängigkeit der Flockung von der Natur des Sols und des Elektrolyten 572
Die Umladung durch Elektrolyte. Die unregelmäßigen Reihen 588
Der zeitliche Verlauf der raschen Koagulation 591
Der zeitliche Verlauf der langsamen Koagulation 597
Die Geschwindigkeit der langsamen Koagulation in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des Koagulators . . 606
Die Geschwindigkeit der langsamen Koagulation in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der dispersen Phase 614
Andere Auffassung der Koagulation 620
Die Vergröberung der koagulierten Flocken. Der Adsorptionsrückgang 622

Seite
Weitere Erscheinungen, die mit der Vergröberung von Flocken zusammenhängen 625
Die Flockung durch Gemische von Elektrolyten 632
Die Sensibilisierung der Flockung hydrophober Sole durch Nichtelektrolyte 636
Der Einfluß der Temperatur auf die Koagulationsgeschwindigkeit 640
Die Flockungswärme lyophober Sole 643
Die Bedeutung der Flockung für andere Vorgänge 644
Das Peptisieren koagulierter Flocken hydrophober Sole . . 647
Das Peptisieren beim Auftauen gefrorner Sole 654
Die Wechselwirkung zweier lyophober Sole 656
Flockung lyophober Sole im elektrischen Strom 663
Das Flocken durch andere Einflüsse 665
Das chemische Verhalten der dispersen Phase lyophober Sole 670
Beschleunigung und Hemmung chemischer Reaktionen durch lyophobe Sole 672
1. Positive Katalysen durch hydrophobe Sole 673
2. Die Hemmung einer Reaktion durch hydrophobe Sole 687
2. Besonderer Teil 688
a. Lyophobe Sole mit Wasser als Dispersionsmittel 688
Metallhydrosole 688
Die durch Reduktion gewonnenen Goldsole 689
Die durch Reduktion bereiteten Sole anderer Metalle . . 697
Durch Peptisieren hergestellte Metallhydrosole 699
Hydrosole anderer Elemente 708
Sulfidhydrosole 710
Hydrosole schwerlöslicher Salze 714
Hydrosole der Metallhydroxyde, die den hydrophoben Solen nahestehen 715
Die Hydrosole radioaktiver Stoffe 719
Hydrophobe Sole organischer Stoffe 723
β. Nichtwäßrige lyophobe Sole 724
Lyophobe Sole in organischen Dispersionsmitteln 724
b. Die lyophilen Sole 729
1. Allgemeiner Teil 730
Herstellung lyophiler Sole und Natur ihrer Micellen 730
Dichte und Brechungsvermögen lyophiler Sole 732
Die Oberflächenspannung und verwandte Eigenschaften lyophiler Sole 733
Die Zähigkeit und Verschiebungselastizität lyophiler Sole . . 741
Die Doppelbrechung lyophiler Sole 748
Die Diffusion der Teilchen lyophiler Sole 751
Der osmotische Druck lyophiler Sole. Die Membrangleichgewichte 757
Weitere Folgerungen aus der *Donnan*schen Theorie des Membrangleichgewichts 768

Seite
Die optischen Eigenschaften lyophiler Sole 771
Leitfähigkeit und Kataphorese in hydrophilen Solen 773
Der isoelektrische Punkt von Eiweißsolen 782
Die Beständigkeit lyophiler Sole. Das Aussalzen 785
Die peptisierende Wirkung von Elektrolyten auf die Micellen hydrophiler Sole 794
Einfluß von Temperaturänderungen auf die Beständigkeit hydrophiler Sole 797
Die Wechselwirkung zwischen hydrophilen und hydrophoben Solen 798
Die Flockung hydrophober Sole durch hydrophile 799
Die schützende Wirkung hydrophiler Sole auf hydrophobe . 808
Die Bedeutung der Schutzkolloidwirkung 813
Reaktionen und Katalysen der mit Schutzkolloiden hergestellten Metallsole 821
Die peptisierende Wirkung hydrophiler Sole 824
Die Umwandlung hydrophiler Sole in hydrophobe 833
Chemische Reaktionen der Micellen hydrophiler Sole . . . 838
Die Größe, Gestalt und Formart der Micellen hydrophiler Sole 842
2. Besonderer Teil 844
α. Lyophile Sole mit Wasser als Dispersionsmittel 844
Die Hydrosole des Schwefels 844
Hydrophile Sole von Oxyden und Hydroxyden 858
1. Die Kieselsäuresole 858
2. Die Zinnsäuresole 862
3. Andere hydrophile Hydroxydsole 869
Die Hydrosole von Kohlehydraten 872
Die Hydrosole der Eiweißstoffe 879
Die Lösungen der Seifen und Saponine 886
Die Hydrosole des Lezithins und verwandter Stoffe . . . 889
Die Lösungen organischer Farbstoffe 893
β. Nichtwäßrige lyophile Sole 899
Lyophile Sole in organischen Dispersionsmitteln 899
Metallsole in geschmolzenen Salzen. 903
II. Die Gele 905
Das Verhalten der Gele unter dem Ultramikroskop 908
Flüssigkeitsaufnahme und -abgabe bei nichtelastischen Gelen . . 911
Flüssigkeitsaufnahme und -abgabe bei elastischen Gelen 920
Der Quellungsdruck 926
Einige mechanische Wirkungen der Quellung und Entquellung . 933
Die Quellungswärme 936
Die Adsorption durch Gele 944
Die Quellung in Lösungen 947
Die Geschwindigkeit der Aufnahme von Flüssigkeit in Gelgerüsten. Die Quellungsgeschwindigkeit 955
Die Sol-Gel-Umwandlung 963
Einfluß des Dispersionsgrades eines Gels auf seine Quellung. . . 975

Seite
Die Entstehung von Gelen aus grobkristallinen Stoffen 978
Einige besondere Fälle der Gelbildung 979
Die Dichte der Gele 983
Die Wärmeausdehnung der Gele 984
Die elastischen Eigenschaften der Gele 986
Die optischen Eigenschaften der Gele 991
Größe, Gestalt und Formart der in Gelen enthaltenen Micellen 996
Die Diffusion in Gelen 1002
Chemische Reaktionen in Gelen 1004
Die *Liesegang*schen Schichtungen. 1009
Der Einfluß der Kolloide auf die elektrolytische Abscheidung der Metalle 1020
Membranen und Oberflächenhäute 1025
Färben, Gerben und verwandte Vorgänge 1039
Die Kinetik der durch Enzyme beschleunigten Reaktionen und anderer unter biologischen Bedingungen verlaufender Reaktionen 1047
B. Nebel und Rauche 1061
Bedingungen für die Entstehung von Nebeln und Rauchen und ihre Herstellung 1061
Die optischen Eigenschaften der Nebel und Rauche 1070
Brownsche Bewegung und Fallgeschwindigkeit von Nebel- und Rauchteilchen 1077
Die elektrischen Eigenschaften von Nebel- und Rauchteilchen . . . 1078
Die Beständigkeit von Nebeln und Rauchen 1083
Die Ausscheidung flüssiger und fester Stoffe aus Nebeln und Rauchen 1087
C. Schäume 1090
Herstellung und kapillarchemische Beständigkeitsbedingungen der Schäume 1091
Die mechanischen Eigenschaften der Schaumblasen und Lamellen und ihr Einfluß auf die Beständigkeit der Schäume 1095
D. Disperse Gebilde mit festem Dispersionsmittel 1103
Feste Schäume 1103
Feste Sole 1104
Die Rubingläser 1105
Die gefärbten Salze 1108
Die Photohaloide 1110
Kolloiddisperse Gebilde in der Metallurgie 1113
Kolloiddisperse Gebilde mit mehr als zwei Phasen 1114

Sachverzeichnis 1124
Namenverzeichnis 1141

Tafelbeilagen.

Tafel I	(mit Fig. 71—76)	zwischen	Seite	456	und	457
» II	(» » 79a u. b)	»	»	464	»	465
» III	(» » 111a—c)	»	»	622	»	623
» IV	(» » 137—138e)	»	»	996	»	997
» V	(» » 139—143)	»	»	1000	»	1001
» VI	(» » 144)	»	»	1008	»	1009
» VII	(» » 152—156)	»	»	1088	»	1089

Berichtigung!

Auf Seite 9, Zeile 10 von unten, muss es heissen:

$\frac{\text{Energie}}{\text{Fläche}}$ statt $\frac{\text{Fläche}}{\text{Energie}}$.

Auf Seite 1002 muss Anmerkung 3 lauten: Zeitschrift f. physik. Chemie **3**, 316, (1889) statt **3**, 375, (1889).

Einleitung.

Bei seiner Untersuchung über die Diffusion in wäßriger Lösung unterschied *Th. Graham*[1]) im Jahre 1861 zwei Gruppen von Stoffen: Die einen, wie Leim, Eiweiß, Kieselsäure u. a., diffundierten langsam oder gar nicht durch Pergamentpapier und tierische Membranen; beim Eindunsten der Lösung schieden sie sich in Form von amorph-festen Gallerten und Flocken aus. Er nannte diese Stoffe »kolloid«, leimähnlich (von ἡ κόλλα, der Leim). Stoffe der zweiten Gruppe, wie Salze, Zucker u. dgl., diffundierten rasch durch die genannten Häute und schieden sich kristallinisch aus ihren Lösungen ab. Er nannte sie »kristalloid«. Wie es leicht geschieht, wenn es einem gelingt, einen ordnenden Grundsatz auf ein bisher ungeordnetes Gebiet von Erscheinungen anzuwenden, glaubte *Th. Graham*, daß ein scharfer Trennungsstrich die beiden Gruppen voneinander sondere; er glaubte es um so mehr, als er einsah, daß die Kolloide eine wichtige Rolle bei dem Aufbau der Lebewesen spielen.

Die Lösungen kolloider Stoffe, die kolloiden Lösungen oder Sole, waren schon vor *Graham* in weitem Umfang Gegenstand der Untersuchung. Mit Vorliebe arbeiteten ja Alchemisten und Iatrochemiker mit den Körperflüssigkeiten, fast durchweg kolloiden Lösungen, so daß sich notwendig gewisse Erfahrungen über diese angesammelt hatten. Man denke in diesem Zusammenhang auch an die alchemistischen Versuche mit der Kieselsäuregallerte, von denen *Goethe* in »Dichtung und Wahrheit« berichtet. *Selmi*[2]) hatte seit dem Jahre 1844 die kolloiden Lösungen des Schwefels, des Berlinerblaus u. a. untersucht und hat die Unterschiede im Verhalten gegenüber gewöhnlichen Lösungen in vielen Punkten klar erkannt. Von *Faraday*[3]) stammt eine wertvolle Arbeit über Goldsole aus dem Jahre 1857, nachdem bereits 1802 *Jeremias Benjamin Richter*[4]) in die Erkenntnis des Goldpurpurs und der Goldsole weit eingedrungen war. Aber erst *Graham* gab diesem Erscheinungsgebiet Namen und Kennzeichnung.

---

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. **151**, 183 (1861); Lieb. Ann. **121**, 1 (1862).
[2]) Siehe *Guareschi*, Kolloidzeitschr. **8**, 113 (1911).
[3]) Phil. Trans. Roy. Soc. **147**, 154 (1857).
[4]) Siehe *W. Ostwald*, Kolloidzeitschr. **4**, 5 (1909).

In den Jahrzehnten, die auf *Grahams* Arbeiten folgten, lehrten die Versuche *van Bemmelens*, *H. Schulzes*, *Carey Leas* und anderer mannigfache Eigenschaften kolloider Gebilde kennen. Aber es wurde eigentlich nichts gefunden, was grundsätzlich und unmittelbar zur Aufklärung ihres Wesens beitrug. Dies wurde anders, als sich in den letzten Jahren des 19. Jahrhunderts die Theorie der Lösungen entwickelte. Es erhob sich da die Frage: Sind die kolloiden Lösungen im eigentlichen Sinne Lösungen, ist der gelöste Stoff wie bei den gewöhnlichen Lösungen bis zu seinen Molekülen aufgeteilt, und ist die Ursache für die langsame Diffusion und für die geringe Neigung zur Kristallisation die besondere Größe der Moleküle; oder enthalten die kolloiden Lösungen Teilchen, die zwar aus vielen Molekülen aufgebaut, aber doch noch zu klein sind, um mit einem Mikroskop gesehen zu werden?

Die Frage wurde 1903 von *Siedentopf* und *Zsigmondy*[1]) beantwortet. Das von ihnen erfundene Ultramikroskop verschob die Grenze noch sichtbarer Teilchen von etwa 500 $\mu\mu$ auf etwa 10 $\mu\mu$, und da stellte sich heraus, daß viele kolloide Lösungen auflösbar waren und ultramikroskopisch sichtbare Teilchen mit Durchmessern zwischen 10 und 500 $\mu\mu$ enthielten. Bei diesen Solen war also die Aufteilung nicht bis zu den Molekülen gegangen, das Einzelteilchen bestand aus einer großen Zahl von Einzelmolekülen. Daß es auch kolloide Lösungen gibt, deren Teilchen aus sehr großen Molekülen bestehen, wurde damit nicht widerlegt und trifft in der Tat für Grenzfälle zu.

Fast unvermerkt hatte sich bei der Erörterung dieser Frage nach der Natur der kolloiden Lösungen der Begriff des Kolloiden verschoben. Man sprach nicht mehr, wie *Graham*[2]), von zwei Stoffgruppen, die »wie verschiedene Welten der Materie erscheinen und zu einer entsprechenden Einteilung der Chemie Anlaß geben«. Waren ja doch die kolloiden Lösungen der Metalle vor allem Gegenstand der Untersuchung, und die Metalle konnten ausgezeichnet kristallisieren und gaben doch kolloide Lösungen. Der Begriff »kolloid« bezeichnete nicht mehr bestimmte Stoffe, sondern vielmehr einen bestimmten Zustand, wie etwa der Begriff »gelöst«, und zwar verstand man unter Kolloidzustand eine äußerst innige Vermengung zweier Phasen, bei der aber die verteilte Phase nicht notwendig bis zu ihren Molekülen aufgeteilt ist, sondern nur bis zu Teilchen, die ultramikroskopisch sichtbar sind, also Durchmesser von 500 $\mu\mu$ und darunter haben. Von den zwei Eigenschaften, die *Graham* zur Kennzeichnung des Begriffs

[1]) Ann. d. Physik (4) **10**, 1 (1903).
[2]) Lieb. Ann. **121**, 68 (1862).

kolloid benutzte, langsame Diffusion und amorphe Form der Abscheidung, war nur die langsame Diffusion notwendig mit diesem neu definierten Kolloidzustand verbunden, nicht die amorphe Form der Abscheidung. Denn es ist nach dieser Definition nicht ausgeschlossen, daß eine kolloide Lösung feinste Kriställchen enthält, die sich als gröbere Kristalle abscheiden. Und umgekehrt könnte man nach *Graham* ein reines Glas als kolloid bezeichnen, was auch bisweilen geschah. Nicht so nach der neuen Definition: denn ein solches Glas ist eine homogene Phase und als solche nicht kolloid. Das Glas steht vielmehr als amorph-fester Stoff den kristallinisch-festen gegenüber.

Diese Verschiebung in der Auffassung des Begriffes »kolloid« findet sich in den Arbeiten *Zsigmondys*[1]) und anderer[2]) hier und da deutlich ausgesprochen, sehr oft ist sie zwischen den Zeilen als unausgesprochene Voraussetzung zu lesen. Sie war also nichts Neues, als sie *von Weimarn*[3]) 1907 mit großer Entschiedenheit betonte, mochte sie vielleicht auch bei Biologen noch weniger bekannt sein.

Eine zweckmäßige Erweiterung der Begriffe geschah durch *Wo. Ostwald*[4]). Waren irgend zwei Phasen innig und gleichförmig ineinander verteilt, so nannte er ein solches Gebilde ein disperses System. Grobdispers hieß es, wenn sich die Teilchen der einen Phase mit bloßem Auge oder dem Mikroskop erkennen ließen, kolloiddispers, wenn man das Ultramikroskop zur Auflösung hinzuziehen mußte. Eine wahre Lösung, die sich in allen ihren Eigenschaften als homogene Phase verhält, kann man als molekulardispers bezeichnen, wenn dies auch gewisse Bedenken hat (vgl. S. 731). Die Übergänge vom Grobdispersen zum Kolloiddispersen und vom Kolloiddispersen zum Molekulardispersen sind durchaus stetig.

Die beiden Phasen eines dispersen Systems übernehmen in der Regel eine verschiedene Rolle. Die eine hängt in sich zusammen, ihre Grenzflächen gegen die andere sind konkav, wie bei der flüssigen Phase eines Soles. Man nennt diese Phase das Dispersionsmittel. Die andere hat eine geschlossene Oberfläche, die Grenzflächen sind konvex, wie bei den Teilchen einer kolloiden Lösung; dies ist die disperse Phase. Bildet man alle möglichen Zusammenstellungen zweier Phasen, wobei die erstgenannte Phase das Dispersionsmittel, die zweitgenannte die disperse

[1]) Z. B. Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 684 (1902); ferner: Zur Kenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 170 u. f.

[2]) Z. B. *Rohland*, Kolloidzeitschr. **1**, 201 (1907).

[3]) Kolloidzeitschr. **2**, 76 (1907).

[4]) Kolloidzeitschr. **1**, 291 (1907).

Phase bezeichnet, und unterscheidet man nicht scharf zwischen grob- und kolloiddispersen Systemen, so erhält man folgende Übersicht:

gasförmig-flüssig:	Nebel,	
gasförmig-fest:	Rauch,	
flüssig-gasförmig:	Schaum,	
flüssig-flüssig:	Emulsion	(wenn kolloiddispers: Sol, unter Umständen auch Gel),
flüssig-fest:	Suspension	
fest-gasförmig:	fester Schaum	
fest-flüssig:	feste Emulsion[1]	(wenn kolloiddispers: festes Sol).
fest-fest:	feste Suspension	

Wollte man ganz folgerichtig sein, so müßte man eigentlich die Chemie grob- und kolloiddisperser Systeme als Dispersoidchemie bezeichnen. Aber die kolloiddispersen Gebilde, vor allem die mit flüssigem Dispersionsmittel, überwiegen derart dank ihrer großen Beständigkeit und demgemäß ihrer Häufigkeit und Wichtigkeit, daß die Lehre von den chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der grob- und kolloiddispersen Systeme zweckmäßig nach wie vor Kolloidchemie genannt wird. Wird das Wort dispers gebraucht, so soll es die Begriffe grob- und kolloiddispers vereinigen; nicht eingeschlossen ist der Begriff molekulardispers.

Eine Eigenschaft, die die dispersen Gebilde durchweg auszeichnet, ist die außerordentliche Größe der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen. Eine notwendige Folge davon ist, daß alle physikalischen und chemischen Erscheinungen, die durch eine Grenzfläche bedingt sind, in ausgeprägter Weise bei den dispersen Systemen zutage treten. Man nennt die Lehre von den physikalischen Eigenschaften der Grenzfläche in ihrem Zusammenhang mit ihren stofflichen Eigenschaften Kapillarchemie.

Die Kapillarchemie ist also eine notwendige Grundlage für die Kolloidchemie. Die Bezeichnung Kapillarchemie ist nicht ganz glücklich; ein Ausdruck, der »Grenzflächenchemie« bedeutete, wäre zweckmäßiger. Denn bei dem Wort kapillar denkt man zunächst an Vorgänge in flüssigen Medien. Es soll aber die Kapillarchemie die Lehre von den Vorgängen an all den Grenzflächen der obenerwähnten Phasenpaare umfassen.

Eng verknüpft mit der Kapillarchemie, aber doch in wesentlichen Punkten von ihr unabhängig, ist die Frage nach den Bedingungen, unter denen eine Phase entsteht oder sich in eine andere Phase umwandelt.

---

[1]) Man hat früher ziemlich allgemein die Gallerten oder Gele als feste Emulsionen aufgefaßt. Es ist aber bei vielen so gut wie sicher, daß dies nicht zutrifft, sondern daß sie als eine besondere Art der Suspensionen anzusehen sind (vgl. S. 907).

Unter welchen Voraussetzungen sich bei der Unterkühlung oder Übersättigung eine Phase neu bildet, ist ja für die Entstehung der Mehrzahl kolloider Gebilde bedeutungsvoll. Damit gelangt man wiederum zur Erörterung des amorph-festen Zustandes und seiner Wichtigkeit für Sole, Gele usw. Denn wenn auch in die Definition des Begriffes kolloid die amorphe Form der Abscheidung nicht eingeht, so ist es doch kein Zufall, daß in so hohem Maße die Teilchen einer kolloiden Lösung nicht kristallinisch, sondern amorph-fest sind.

Zu den Eigentümlichkeiten der Kolloidchemie gehört es, daß man gewissermaßen durch zwei Tore in ihr Reich eintreten kann: Man geht entweder von einem einfachen System von zwei Phasen aus mit einer kleinen Grenzfläche und denkt sich die eine Phase immer feiner in der anderen verteilt unter Vergrößerung der Grenzfläche. Die Kapillarchemie macht ihre Erfahrungen an der Grenzfläche der einfachen Systeme und wendet sie auf das disperse Gebilde an. Oder aber man geht von der wahren Lösung aus, dem »molekulardispersen« System, und denkt sich dessen Teilchen immer mehr vergrößert, bis man ins Bereich der Kolloidchemie gelangt. Als das Ultramikroskop die Sole als zweiphasige Gebilde kennen lehrte, da glaubte man zuerst, jetzt habe man eine scharfe Scheidewand zwischen der kolloiden Lösung, dem zweiphasigen System, und der wahren Lösung, dem einphasigen System. Das, was die wahre Lösung so auszeichnet, ihr osmotischer Druck und was mit ihm zusammenhängt, das mußte bei den kolloiden Lösungen fehlen. Es war eine überraschende Wendung, als *Einstein*[1]) und *v. Smoluchowski*[2]) zeigten, daß die kinetische Gastheorie zu einer ganz anderen Auffassung führt. Schon im Jahre 1827 hatte der englische Botaniker *R. Brown*[3]) die zitternde, regellose Bewegung der Teilchen einer Suspension unter dem Mikroskop beschrieben. Unter dem Ultramikroskop trat diese *Brownsche* Molekularbewegung bei den Teilchen eines Soles noch stärker und lebhafter hervor. *Einstein* und *v. Smoluchowski* kamen zum Ergebnis, daß diese Bewegung durch die Stöße der Flüssigkeitsmoleküle gegen die Teilchen hervorgerufen ist, und daß sich dann jedes einzelne Teilchen selbst so bewegen muß, als wäre es ein einzelnes, großesMolekül. *Svedberg*[4]) und vor allem *Perrin*[5]) bestätigten diese Theorie vollkommen. Man kann aus Messungen unter dem Mikros-

[1]) Ann. d. Physik (4), **17**, 549 (1905).
[2]) Ann. d. Physik (4), **21**, 756 (1906).
[3]) Pogg. Ann. **14**, 294 (1828).
[4]) Nov. Act. reg. soc. scient. Upsal. (4), **2**, Nr. 1 (1907).
[5]) Compt. rend. **146**, 967 (1908); **147**, 530 (1908); Ann. d. chim. et d. phys. (8), **18**, 5 (1909).

kop an der Molekularbewegung des Teilchens eines grobdispersen Systems die Konstante R der *van't Hoffschen* Gleichung

$$P \cdot V = R \cdot T$$

berechnen. Die Theorie der Molekularbewegung ist eine weitere notwendige Grundlage für das Verständnis der dispersen Systeme.

In diesem Buch sollen also in einem ersten Teil die physikalisch-chemischen Grundlagen der Kolloidchemie behandelt werden, das ist also die Kapillarchemie, die Lehre von der Neubildung von Phasen und ihrer gegenseitigen Umwandlung, und die Lehre von der Molekularbewegung. Auf diesen drei Säulen soll dann in einem zweiten Teil die Kolloidchemie selbst aufgebaut werden.

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Kolloidchemie.

A. Kapillarchemie.

Die Kapillarchemie teilt sich naturgemäß nach der Art der Grenzflächen ein, mit denen die verschiedenen, möglichen Phasenpaare aneinander stoßen. Als solche Paare sind zu unterscheiden die Grenzflächen

flüssig-gasförmig,
flüssig-flüssig,
fest-gasförmig,
fest-flüssig,
fest-fest.

Es ist namentlich die für die Grenzfläche charakteristische Größe der Grenzflächenspannung und ihre Beziehung zu chemischen Eigenschaften, die zunächst für jedes Phasenpaar zu erörtern ist. Wegen der völligen Starrheit der Grenzfläche fest-fest fallen fast alle hierher gehörigen Erscheinungen fort, so daß zu diesem Abschnitt zurzeit nur wenig zu sagen ist. Dafür sind die kapillarelektrischen Vorgänge im weitesten Sinne von großer Bedeutung; sie werden demgemäß in einem fünften Abschnitt behandelt. In einem sechsten die Frage nach der Dicke der Grenzflächenschichten.

1. Die Grenzfläche flüssig-gasförmig.

Oberflächenspannung und freie Oberflächenenergie.

Es ist eine altbekannte und alltägliche Erscheinung, daß eine Flüssigkeit in einem Gasraum, sich selbst überlassen, Tropfengestalt annimmt, also der Kugelform zustrebt. Aber erst *Segner*[1]) und noch ausgesprochener

[1]) Communic. soc. reg. scient. Götting. **1**, 301 (1751).

Th. Young[1]) zogen aus dieser einfachen Tatsache Folgerungen, die zu physikalisch gut gekennzeichneten Größen führten.

Die Kugel hat bei gegebenem Rauminhalt das Minimum an Oberfläche. Es muß also bei Flüssigkeiten ein Bestreben vorhanden sein, die Oberfläche möglichst zu verkleinern. Dies weckt den Gedanken, daß jeder mit Flüssigkeit erfüllte Raum wie von einer elastischen Haut umhüllt ist, deren Spannung die Verkleinerung der Oberfläche bedingt. Es ergibt sich so der Begriff der Oberflächenspannung, einer auf einer Strecke wirkenden Kraft, die die Oberfläche zu verkleinern strebt. Die Dimension der Oberflächenspannung ist also $\frac{\text{Kraft}}{\text{Strecke}}$, in bekannten Symbolen $M \cdot T^{-2}$.

Von vornherein ist es wichtig zu beachten, daß sich die Oberflächenspannung in einem Punkte grundsätzlich von der Spannung einer elastischen Haut, etwa einer Kautschukmembran, unterscheidet: Bei einer reinen Flüssigkeit ist die Oberflächenspannung völlig unabhängig von der Größe der Oberfläche. Sie ändert sich also nicht, wenn man die Oberfläche vergrößert, während ja die Spannung einer elastischen Haut von dem Grade der Dehnung abhängig ist.

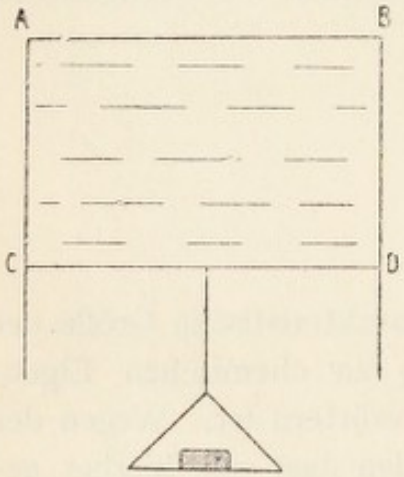


Fig. 1.

Da infolge der Oberflächenspannung jede Flüssigkeitsoberfläche von selbst ihre Größe verringert, muß eine Vergrößerung der Oberfläche Arbeit kosten. Diese Arbeit ist die Oberflächenarbeit oder freie Oberflächenenergie. Man spricht von freier Oberflächenenergie und nicht einfach von Oberflächenenergie, weil die eben definierte freie Oberflächenenergie nicht die gesamte Energie ist, die für die Erzeugung einer neuen Oberfläche aufgewandt wird, sondern nur die mechanische Arbeit, die dazu nötig ist. Die gesamte Oberflächenenergie enthält außer dieser mechanischen Arbeit noch die Wärmemenge, die man zuführen muß, da sich die Oberfläche bei diesen Vorgängen der Oberflächenvergrößerung abkühlt (vgl. S. 49).

Der Zusammenhang zwischen den Begriffen Oberflächenspannung und freier Oberflächenenergie wird recht klar nach einer von *Maxwell*[2]) herrührenden Darstellung. Man denke sich einen U-förmig gebogenen Draht, an dem sich ein zweiter gerade leicht auf und ab schieben läßt (Fig. 1).

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. **95**, 65 (1805).
[2]) Scientific Papers, Cambridge **2**, 552 (1890).

In dem Rechteck $A\ B\ C\ D$ befindet sich eine Lamelle aus Seifenwasser; diese wird sich zusammenzuziehen streben und dabei den beweglichen Draht heben. Wenn man letzteren mit Gewichten beschwert, so läßt sich ein Gewicht finden, bei dem sich die Lamelle bis zu einer (innerhalb bestimmter Grenzen) beliebigen Größe ausziehen läßt, während sie ein kleineres Gewicht nach oben zieht, bei einem größeren zerreißt. Dieses abgestimmte Gewicht hält also der nach oben ziehenden Oberflächenspannung der Lamelle die Wage, und zwar entspricht es der doppelten Oberflächenspannung, denn es ist ja sowohl die Spannung der vorderen wie die der hinteren Fläche wirksam.

Wenn man jetzt mit diesem Gewicht den beweglichen Draht von einer Lage dicht an $A\ B$ bis zur Lage $C\ D$ herabzieht, die Lamelle also über die Fläche $A\ B\ C\ D$ ausdehnt, so hat man Arbeit gegen die Oberflächenspannung geleistet; diese Arbeit und somit die freie Oberflächenenergie ist offenbar um so größer, je größer einmal das abgestimmte Gewicht, und je größer ferner die Fläche $A\ B\ C\ D$ ist. Es ist also

$$\text{freie Oberflächenenergie} = \text{Oberflächenspannung} \cdot \text{Oberflächengröße}$$

$$A_\omega = \sigma \cdot \omega\ .$$

Aus dieser Gleichung folgt

$$\sigma = \frac{A_\omega}{\omega}\ .$$

Man kann also auch die Oberflächenspannung als die pro Oberflächeneinheit gerechnete freie Oberflächenenergie ansehen, mit anderen Worten, sie ist numerisch gleich der mechanischen Arbeit, die aufgewandt werden muß, um die Einheit der Oberfläche zu erzeugen.

Die Oberflächenspannung ist demgemäß ihrer Dimension nach auch als $\frac{\text{Fläche}}{\text{Energie}}$ definiert.

Im folgenden wird stets die in Dynen gerechnete, längs der Streckeneinheit wirkende Kraft $\left(\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}\right)$ als Einheit der Oberflächenspannung, allgemein jeder Grenzflächenspannung, genommen.

Bei den oben beschriebenen Versuchen ist die Seifenwasserlamelle nur der Anschaulichkeit zuliebe eingeführt worden. Wie man später (vgl. S. 1097) sehen wird, würde sich diese in Wirklichkeit bei der Dehnung etwas anders verhalten, als eben angenommen wurde. Bei einer Lamelle einer reinen Flüssigkeit — keiner Lösung — in ihrem eigenen Dampf würden aber die Versuche so wie beschrieben vor sich gehen. Überhaupt

betreffen die nachfolgenden Betrachtungen grundsätzlich die Verhältnisse bei einer Flüssigkeit, die an ihren eigenen Dampfraum grenzt.

Die Oberflächenspannung in der Theorie des flüssigen Zustandes.

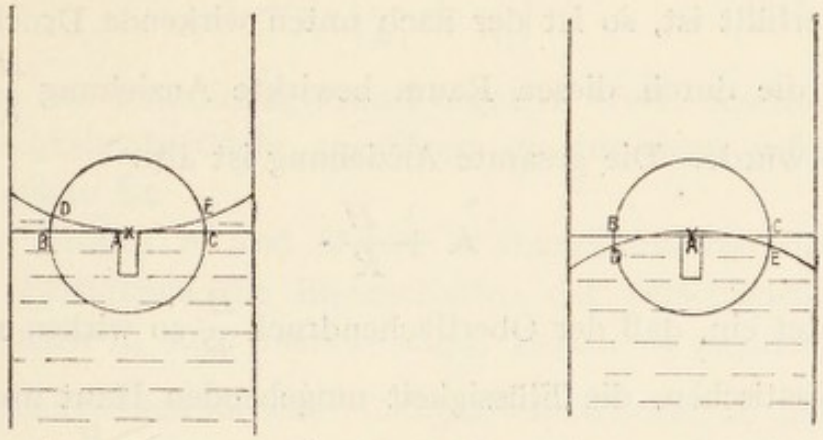
Die vorangehenden Überlegungen setzen nichts Besonderes über die Eigenschaften des flüssigen Zustandes voraus. Die Frage nach der Gestalt, die mit Flüssigkeit erfüllte Räume allgemein annehmen, ist nun meist auf einem anderen Wege behandelt worden; dieser wurde zuerst mit besonderem Erfolge von *Laplace*[1]) eingeschlagen und dann im Laufe des 19. Jahrhunderts in mannigfacher Weise umgestaltet und erweitert. Es werden hierbei hypothetisch einige Eigentümlichkeiten des flüssigen Zustandes vorausgesetzt, aus denen sich dann die Bedingungen des Minimums der Oberfläche, das Bestehen einer Oberflächenspannung und anderes mehr ergeben. Man gelangt hierdurch nicht bloß auf einfachem Wege zu Gleichungen, die die Gestalt eines mit Flüssigkeit erfüllten Raumes beschreiben, sondern die Aufmerksamkeit wird auch auf einige, mit der Oberflächenspannung zusammenhängende Größen gelenkt, die zu neuen, experimentell erforschbaren Beziehungen führen. Es mag daher kurz auf diese Überlegungen eingegangen werden.

Ein Fall, bei dem die die Gestalt bedingenden Eigenschaften einer Flüssigkeit besonders auffallend hervortreten, ist das Aufsteigen des Wassers in Kapillarröhren, eine Erscheinung, die schon *Leonardo da Vinci* bekannt war, und an die sich die Mehrzahl der frühesten theoretischen Erwägungen knüpft. Den Nachfolgern *Newtons* im 18. Jahrhundert lag es nahe, das Aufsteigen in Kapillaren durch eine Anziehung, sei es der Wände, sei es des Flüssigkeitsmeniskus, zu erklären. *Clairault*, der sich zuerst eingehend mit der quantitativen Seite der Frage beschäftigte, setzte eine anziehende Wirkung der Wände voraus und suchte vergeblich nach einer Form der Anziehungsfunktion, die die richtige Abhängigkeit der Steighöhe vom Durchmesser der Kapillaren wiedergab. Als aber nun *Hawksbee* zeigte, daß die Steighöhe bei gleichem Durchmesser der Kapillaren von der Dicke der Wandung unabhängig ist, führte dies auf den Gedanken, daß die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen der Wand und der Flüssigkeit bzw. auch zwischen denen der Flüssigkeit selbst nur auf sehr kurze Strecken wirksam sind, und *Laplace* entwickelte nun, wie man auf Grund von dieser einfachen Annahme tatsächlich zu Gleichungen

[1]) Mécanique céleste, Supplém. au livre **10**, 1 (1806); Œuvres **4**, 389 (1845).

gelangt, die nicht nur das Aufsteigen in Kapillaren, sondern überhaupt die die Gestalt bedingenden Eigenschaften der Flüssigkeit ausreichend beschreiben. Der flüssige Zustand ist also dadurch gekennzeichnet, daß bei ihm die Moleküle dichter aneinander gedrängt sind und sich so die auf sehr kurze Strecken wirkende Anziehung bemerkbar macht, die bei den Gasen in hinreichend verdünntem Zustand nicht zur Geltung kommt. Im Innern der Flüssigkeit heben sich die in entgegengesetzten Richtungen wirkenden Kräfte auf, die Flüssigkeitsschicht aber, die an den Gasraum grenzt, wird von der Resultierenden der Anziehungskräfte mit einem bestimmten Druck nach innen gezogen. Es folgt hieraus schon, daß die Oberfläche auf ein Minimum herabgesetzt wird, denn es kostet Arbeit, Flüssigkeit aus dem Innern an die Oberfläche zu bringen.

Laplace betrachtet die Anziehung, die eine Flüssigkeit mit gekrümmter Oberfläche auf ein winziges Flüssigkeitssäulchen ausübt, das senkrecht



a Fig. 2. *b*

nach innen auf einem Punkte der Flüssigkeitsoberfläche steht. Nach dem eben Gesagten soll die Anziehung nur in sehr kleinen Entfernungen wirksam sein. Maßgebend für die Anziehung des Punktes *A* dieses Flüssigkeitsssäulchens werden nur die Flüssigkeitsmoleküle sein, die sich innerhalb dieser Anziehungsweite befinden, d. h. innerhalb einer Kugel, die man mit dem sogenannten Radius der molekularen Wirkungssphäre beschrieben hat. In Fig. 2 *a* und *b* deutet der um *A* beschriebene Kreis diese Sphäre an. Die in *A* auf die Oberflächeneinheit wirkende Anziehung läßt sich aus zwei Anteilen zusammensetzen: Einmal die Anziehung, die die gesamte unterhalb *B A C* liegende Flüssigkeit ausübt; es ist dies der Druck, mit dem *A* nach innen gezogen wird, wenn es sich an einer ebenen Oberfläche befindet. Dieser Druck ist der sogenannte Binnendruck *K*. Nun zieht aber bei einer konkaven Oberfläche die oberhalb von *B A C* befindliche Flüssigkeitsmasse *B A C E D* nach oben

(siehe Fig. 2 *a*). Die so bedingte Anziehung ist um so größer, je stärker die Flüssigkeitsoberfläche gekrümmt ist. Der Ausdruck, der diese Wirkung wiedergibt, ist also dem Krümmungsradius der Oberfläche umgekehrt proportional. Es ist demgemäß der zweite Anteil der Anziehung gleich dem sogenannten Oberflächendruck $\frac{H}{R}$. Dieser muß von dem Binnendruck abgezogen werden, da er ja in entgegengesetzter Richtung wirkt. Es ist also die gesamte Anziehung gleich

$$K - \frac{H}{R}. \tag{1}$$

Im Falle einer konvexen Oberfläche mit der gleichen Krümmung ist zu bedenken, daß der Raum *C A B D E* jetzt nicht mit Flüssigkeit erfüllt ist. Wäre er es, so würden die Moleküle, die in ihm enthalten sind, einen Teil des Druckes K bedingen, und zwar müßten sie wegen ihrer Lage das Flüssigkeitssäulchen nach oben ziehen. Da dieser Raum aber nicht mit Flüssigkeit erfüllt ist, so ist der nach unten wirkende Druck um so viel größer, wie die durch diesen Raum bewirkte Anziehung $\frac{H}{R}$ sonst nach oben ziehen würde. Die gesamte Anziehung ist also

$$K + \frac{H}{R}. \tag{2}$$

Es leuchtet ein, daß der Oberflächendruck $\frac{H}{R}$ so wirken muß, wie der von einer elastischen, die Flüssigkeit umgebenden Haut ausgeübte Zug. Denn die Flüssigkeitsmoleküle, die am meisten zu dem $\frac{H}{R}$ beitragen, liegen unmittelbar am Punkte A an der Oberfläche. Daß H den Charakter einer Spannung hat, folgt aus einer Dimensionsbetrachtung: K als Druck hat die Dimension $M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$; da $\frac{H}{R}$ die gleiche Dimension hat, ist $H = M \cdot T^{-2}$, d. h. H ist eine Spannung (vgl. S. 8). Wie später (S. 28) noch näher auseinandergesetzt wird, ergibt sich $\frac{H}{2}$ gleich der Oberflächenspannung σ. Man muß den von der Krümmung abhängigen Oberflächendruck $\frac{H}{R}$ sorgfältig von der von der Krümmung völlig unabhängigen Oberflächenspannung σ unterscheiden.

Im Hinblick auf später zu Erörterndes ist es wichtig, in welchem Zusammenhang K und H mit anderen Größen stehen, wie dem Radius der molekularen Wirkungssphäre und der Dichte der Flüssigkeit. Es ergeben sich nach *Laplace* für sie folgende Integralausdrücke:

$$K = 2\pi\varrho^2 \int_0^\infty \psi(x)\,dx = 2\pi\varrho^2 \int_0^\delta \psi(x)\,dx, \tag{3}$$

$$H = 2\pi\varrho^2 \int_0^\infty x\,\psi(x)\,dx = 2\pi\varrho^2 \int_0^\delta x\,\psi(x)\,dx\,. \tag{4}$$

Hier bedeuten ϱ die Dichte der Flüssigkeit, $\psi(x)$ eine Funktion, die die Abhängigkeit der Anziehung vom Abstand wiedergibt. Als Abstand x kommen nur die kleinen Entfernungen in Frage, innerhalb deren die Anziehung überhaupt wirksam ist. Sein Grenzwert ist der Radius der molekularen Wirkungssphäre δ.

Wenn die Flüssigkeit eine beliebige Krümmung hat mit den Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2, so ergibt sich allgemein für ein in das Innere der Flüssigkeit gerichtetes Flüssigkeitssäulchen ein Druck

$$K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right). \tag{5}$$

Hier muß man den Krümmungsradien negative Werte zuschreiben, wenn sie einer Flüssigkeitsoberfläche angehören, die für einen außenstehenden Beobachter konkav ist.

Die beiden Größen K und H bzw. σ charakterisieren den flüssigen Zustand und bestimmen die Eigenschaften der verschiedenen Flüssigkeiten. Sie stehen in einer merkwürdigen Beziehung zueinander. σ ist eine kleine Größe (bei den meisten Flüssigkeiten zwischen 20 und 100 $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$); der von ihr ausgeübte Druck ändert das Volumen nicht merklich. Wohl aber bedingt sie in entscheidender Weise bei der Leichtbeweglichkeit der Flüssigkeiten die Gestalt der Oberfläche. Sie läßt sich deshalb nach sehr mannigfachen Verfahren messen.

K hat im Gegensatz dazu einen sehr großen Wert. Das geht daraus hervor, daß man nach Gleichung (3) das Differential

$$dK = 2\pi\varrho^2\psi(x)\,dx$$

aus dem Differential

$$dH = 2\pi\varrho^2 x\,\psi(x)\,dx$$

dadurch erhält, daß man dH durch die sehr kleine Größe $x = \delta$ dividiert. Es ergeben sich die Werte von K schätzungsweise zu 1000 und mehr Atmosphären. Obwohl der Binnendruck das Volumen der Flüssigkeit bestimmt, und man ihn demnach als eine besonders wichtige Veränderliche einführen möchte, ist es bisher nicht möglich gewesen, ihn unmittelbar und zuverlässig zu messen. Bei allen Messungen der Oberflächenspannung fällt er

heraus; nur diese ist für die Gestalt maßgebend, die eine Flüssigkeitsmenge unter gegebenen äußeren Bedingungen annimmt.

Daß sich aber der Binnendruck bei verschiedenen Vorgängen qualitativ geltend machen kann, ist auch für kapillarchemische Erscheinungen wichtig. Er äußert sich unmittelbar bei allen Versuchen, bei denen man nicht zuläßt, daß sich die Teilchen einer Flüssigkeit gegeneinander verschieben, sondern sich bemüht, sie absolut voneinander zu entfernen, d. h. das Volumen der Flüssigkeit durch Zug zu vergrößern. Gelingt es, einer Flüssigkeit ein größeres Volumen zu erhalten, als ihr unter den betreffenden Temperatur- und Druckverhältnissen zukommt, so äußert sich in dem Bestreben, das richtige Volumen wieder einzunehmen, der Binnendruck. Die Zerreißfestigkeit einer Flüssigkeit, ihre wahre Kohäsion, ist ein Maß für ihn.

J. Meyer[1]) hat ausführlich über derartige Versuche berichtet. Als Beispiel eines solchen sei nur der folgende zuerst von *M. Berthelot*[2]) angestellte angeführt: Man füllt ein dickwandiges Rohr möglichst mit einer Flüssigkeit und ihrem Dampf und bringt es durch Erwärmen dahin, daß die Flüssigkeit das Innere des Rohres vollständig ausfüllt. Kühlt man das Ganze ab, so kann es leicht geschehen, wenn die Wand des Rohres recht rein war und sich alle etwa vorhandenen Luftblasen vollständig aufgelöst hatten, daß das Rohr auch bei niedrigeren Temperaturen ausgefüllt bleibt. Bei einer Erschütterung oder stärkeren Temperaturerniedrigung zieht sich die Flüssigkeit mit einem Knacken auf das ihr zukommende Volumen zusammen.

Unmittelbar läßt sich bekanntlich der Wert von K auf Grund der Gleichung von *van der Waals*

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \mathfrak{R}\,T\ ^3)$$

berechnen. Es ist ja die Größe $\frac{a}{v_2}$, die zum äußeren Druck zugefügt werden muß, die molekulare Anziehung, nichts anderes als der Binnendruck K. a ist die spezifische molekulare Anziehung, die von der Dichte nicht abhängig ist. Da sich a und b aus den kritischen Größen der Dämpfe ab-

---

[1]) Abh. d. deutsch. Bunsengesellsch. Nr. 6. Dort auch die ältere Literatur. Nach *Budgett* (Proc. Roy. Soc. **86**, 25 [1912]) rührt die große Festigkeit, mit der hochpolierte Stahlplatten aufeinander haften, daher, daß Wasserhäute zwischen ihnen vorhanden sind, deren Zerreißfestigkeit zu überwinden ist.

[2]) Ann. d. chim. et d. phys. (3), **30**, 232 (1850).

[3]) Es wird die Konstante der Gleichung mit $\mathfrak{R}$ und nicht mit R bezeichnet, um anzudeuten, daß als Mengeneinheit ein Gramm, nicht ein Mol genommen ist.

leiten lassen, ergibt sich K, indem man a durch das Quadrat des spezifischen Volumens der Flüssigkeit dividiert. Die Werte von K, die *van der Waals* so berechnete, sind z. B. bei 0° und 1 Atmosphäre Druck für

Äther	1 400,
Alkohol	2 400,
Wasser	11 000

Atmosphären. Wenn auch die *van der Waalssche* Theorie das Verhalten der Flüssigkeiten im allgemeinen nicht quantitativ widergibt, so darf doch als sicher gelten, daß der Binnendruck in dieser Größenordnung liegt.

Da die Oberflächenspannung, wie aus den Integralausdrücken auf S. 13 hervorgeht, funktionell mit dem Binnendruck eng verknüpft ist, so gleicht die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Natur der Flüssigkeit oft, wenn auch manchmal verzerrt, der Abhängigkeit des Binnendruckes von der Natur der Flüssigkeit (vgl. S. 58).

Der volumverkleinernden Wirkung des Binnendruckes steht die volumvergrößernde des Wärmedruckes gegenüber, und durch die Wechselwirkung beider kommt das Gleichgewichtsvolumen der Flüssigkeit zustande. In der *van der Waalsschen* Gleichung entspricht dem Wärmedruck der Ausdruck $\frac{\Re \cdot T}{v - b}$. Gemäß der kinetischen Theorie der Gase und Flüssigkeiten wird er durch die Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle hervorgerufen.

Die wahrscheinliche Größe des Radius der molekularen Wirkungssphäre δ wird an einer späteren Stelle (vgl. S. 419) erörtert werden. Hier sei nur erwähnt, daß im folgenden die Annahme gemacht wird, das δ betrage ein Mehrfaches des Molekulardurchmessers, habe also in der Regel eine Länge von mehreren $\mu\mu$.

Es ist hier nicht der Ort, näher darauf einzugehen, wie sich die *Laplacesche* Theorie der Oberflächenspannung im Laufe des 19. Jahrhunderts weiter entwickelt hat und mit welchen Mängeln sie behaftet ist[1]). Nur das Folgende sei noch bemerkt: *Laplace* nimmt an, daß die Dichte der Flüssigkeit völlig die gleiche bleibt, und an einer ebenen Flüssigkeitsfläche besteht bei ihm nur der Binnendruck, keine Oberflächenspannung. Wenn seine Theorie auch die physikalischen Erscheinungen meist ausreichend wiedergibt, so versagt sie doch in manchen Fällen. Sie gibt z. B. die Ab-

[1]) Siehe u. a. *van der Waals-Kohnstamm*, Lehrbuch d. Thermodynamik **1**. 253 (1908); ferner als zusammenfassende Darstellung der mathematisch-physikalischen Seite dieses Gebietes *Minkowski*, Kapillarität [Enzyklopädie d. math. Wissenschaften **5**, 1, Heft 4, S. 558 (1907)].

hängigkeit von der Temperatur in der Nähe des kritischen Punktes nicht zutreffend wieder (vgl. S. 40). Will man die Kapillarerscheinungen auf Grund einer allgemeinen Theorie der Flüssigkeiten beschreiben, so fußt man besser auf der *van der Waalsschen* Theorie und benutzt die vor allem von *van der Waals*[1]) und seinen Schülern, namentlich von *Hulshof*[2]) und *Bakker*[3]) ausgebildete Theorie der Kapillarität.

Der Gedanke, der von diesen Forschern durchgeführt wird, ist der, daß die Dichte der Flüssigkeit nicht konstant ist, sondern in der Grenzschicht allmählich in die Dichte des Gases übergeht. *Hulshof* hat vor allem gezeigt, daß diese Annahme allein genügt, um zu beweisen, daß an jeder Grenzfläche — auch einer ebenen — eine Oberflächenspannung besteht, vorausgesetzt, daß man einen Binnendruck annimmt. Es muß dann nämlich der Druck in der Grenzschicht parallel zu ihr größer sein als der, der senkrecht zu ihr steht: Es bleibt also ein parallel der Oberfläche wirkender Drucküberschuß, der die Oberflächenspannung bedingt. Es ergibt sich für die Oberflächenspannung die schon von *van der Waals* auf anderem Wege abgeleitete Gleichung

$$\sigma = k \int \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh \qquad (4)$$

in der k eine Konstante, $\frac{d\varrho}{dh}$ das Dichtegefälle in der Grenzschicht ist; die Spannung wächst also mit dem Dichtegefälle. Von Belang ist ferner, daß man bei einem derartigen Dichtegefälle eine Schicht gedehnter Flüssigkeit von einer Schicht verdichteten Gases unterscheiden muß, eine Zweiseitigkeit der kapillaren Grenzschicht, die sich bei vielen kapillaren Erscheinungen geltend macht.

Noch auf eine Eigentümlichkeit der Oberflächenspannung, zu der die *van der Waalssche* Theorie der Flüssigkeiten unmittelbar führt, sei hingewiesen: Am kritischen Punkt werden Flüssigkeit und Gas identisch, die Grenzfläche verschwindet, die Grenzflächenspannung wird Null. Wie die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung durchaus von diesem Verhalten der Flüssigkeiten beherrscht wird, kann erst später erörtert werden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 657 (1894).

[2]) Ann. d. Physik (4), **4**, 165 (1901).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 708 (1899); **33**, 475 (1900); **34**, 168 (1900); **36**, 681 (1901); **42**, 68 (1903); **48**, 1 (1904); **51**, 344 (1905); **56**, 195 (1906); **59**, 218 (1907); **60**, 464 (1907); **73**, 641 (1910); **80**, 129 (1912); **86**, 129 (1914); **89**, 1 (1915); **90**, 89, 359 (1915); **91**, 571, 641 (1916); **93**, 154, 570 (1918); Ann. d. Physik (4), **54**, 245 (1917); **61**, 273 (1920); Phil. Mag. (6), **17**, 333 (1909); **20**, 135 (1910); Ann. d. phys. (9), **5**, 78 (1916).

Es wäre zweifellos sehr zweckmäßig, die Kapillarchemie der Flüssigkeiten von einer allgemeinen Theorie der Flüssigkeiten aus durchzuführen. Aber wenn man bedenkt, wie unübersichtlich sich schon die *van der Waals*sche Theorie der Flüssigkeiten für ein Gemisch mehrerer Stoffe gestaltet, so ermißt man die Schwierigkeit dieser Aufgabe.

Ebensowenig kann man in quantitativer Hinsicht bezüglich des flüssigen Zustandes unmittelbaren Nutzen ziehen aus den Fortschritten, die man in der letzten Zeit vom kinetischen Standpunkt aus über den Bau der Formarten und der Atome gewonnen hat. Qualitativ läßt sich allerdings schon vieles besser verstehen. Es erscheint aber zweckmäßig, hierauf erst im Laufe der nachfolgenden Betrachtungen selbst näher einzugehen.

Bei den großen Schwierigkeiten, die die Theorie des flüssigen Zustandes bietet, habe ich mich im folgenden nach wie vor wesentlich damit begnügt, auf Grund einiger thermodynamischer Überlegungen und der Verallgemeinerung gewisser Erfahrungstatsachen verwandte kapillarchemische Erscheinungen zu verknüpfen. Damit ist nicht gesagt, daß nicht auch auf molekularkinetische Betrachtungen eingegangen wird, wenn sie erfolgreich gewesen sind.

Messung der Oberflächenspannung.

Es gibt wenige physikalische Größen, für die so viel Meßverfahren vorhanden sind wie für die Oberflächenspannung an der Grenzfläche flüssig-gasförmig. Die Ursache hiervon ist leicht einzusehen: Die Oberflächenspannung ist der Einfluß, der die Gestalt der Flüssigkeit in der Ruhe und in der Bewegung wesentlich bedingt; im Grunde kann man also aus jeder Gleichgewichtsgestalt und aus jeder durch bekannte äußere Einwirkungen erzielten Bewegungsform einer Flüssigkeit die Oberflächenspannung bestimmen. Gleichgewichtsgestalten und Bewegungsformen gibt es aber eine große Anzahl; ist es ja doch ein Kennzeichen des flüssigen Zustandes, daß die Flüssigkeitsteile gegeneinander leicht beweglich sind.

Die grundsätzlich einfachsten Meßverfahren sind die, bei denen nur die Grenzfläche flüssig-gasförmig in Frage kommt, bei denen also keine Oberflächen fester Körper vorhanden sind. Zu diesen gehören

a) die Methode der schwingenden Strahlen,
b) die der schwingenden Tropfen,
c) die der Oberflächenwellen.

a) Die Methode der schwingenden Strahlen beruht auf folgender Erscheinung: Läßt man eine Flüssigkeit aus einer nicht runden, sondern anders gestalteten, etwa elliptischen oder dreieckigen Öffnung ausströmen,

so erhält man keinen kreisrunden, zylindrischen Strahl, sondern dieser zeigt periodisch Einschnürungen und Ausbauchungen (Fig. 3 *a*); bei einer elliptischen Öffnung z. B. hat man eine Folge linsenförmiger Flüssigkeitsflächen, wobei die Ebenen zweier aufeinander folgender senkrecht aufeinander stehen.

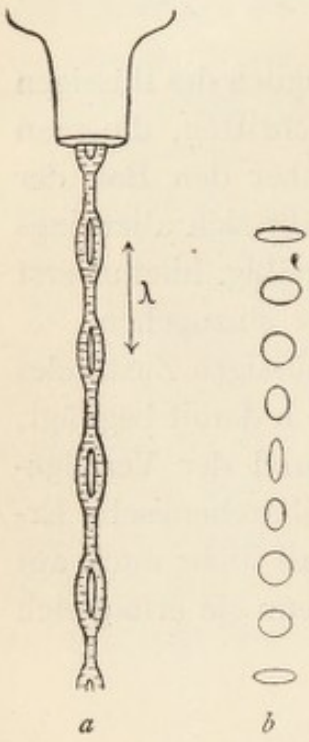


Fig. 3.

Nachdem *Bidone*, *Savart* und *Magnus* diese Erscheinung beschrieben hatten, zeigte *Rayleigh*[1]), daß sie sich auf Grund der Oberflächenspannung erklären ließ. *Piccard*[2]), *G. Meyer*[3]), *Watson*[4]) und vor allem *Pedersen*[5]) und *Bohr*[6]) haben nach dieser Methode Oberflächenspannungen gemessen.

Es ist hier nicht der Ort, die Theorie nach *Rayleigh* zu entwickeln; folgende, angenäherte Betrachtung mag genügen. Ein nicht kreiszylindrischer Strahl ist keine Gleichgewichtsfigur. Er strebt einer stabileren Form mit kleinerer Oberfläche zu; dies ist zunächst der kreiszylindrische Strahl. Es tritt so ein Pendeln um diese Gleichgewichtslage ein, wie man deutlich aus einer Folge von Querschnitten ersehen kann, die man durch den Strahl von oben nach unten gehend legt (Fig. 3 *b*).

Ist die Abweichung vom kreisförmigen Querschnitt nicht zu groß, so darf man die Schwingungen als isochron betrachten und kann die allgemein für isochrone Schwingungen geltende Gleichung ansetzen

$$\frac{\Theta^2}{\pi^2} = \frac{\text{Trägheitsmoment}}{\text{Direktionskraft}},$$

wo Θ die Schwingungsdauer ist. Das Trägheitsmoment wird der Masse, also der Dichte der schwingenden Flüssigkeit, proportional sein und in einer zunächst noch unbekannten Weise von der Gestalt der Öffnung

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **29**, 71 (1879) und **34**, 130 (1882); dort auch die ältere Literatur.

[2]) Arch. d. scienc. phys. et nat. (3), **24**, 579 (1890).

[3]) Wied. Ann. **66**, 523 (1898); ferner *Stocker*, Die Oberflächenspannung schwingender Flüssigkeitsstrahlen, untersucht an reinem Wasser und wäßrigen Salzlösungen. Dissertation, Freiburg i. Br. 1914.

[4]) Phys. Rev. **21**, 59 (1905).

[5]) Proc. Roy. Soc. **80**, 26 (1907); Phil. Trans. Roy. Soc. A, **207**, 341 (1907).

[6]) Proc. Roy. Soc. **82**, 146 (1909); **84**, 395 (1911); Phil. Trans. Roy. Soc. A, **209**, 281 (1909).

abhängen. Die Direktionskraft ist eine Funktion der Oberflächenspannung und wird proportional dieser wachsen. Es wird also

$$\frac{\Theta^2}{\pi^2} = A\frac{\varrho}{\sigma},$$

wo A eine Konstante und, wie immer, ϱ die Dichte und σ die Oberflächenspannung bedeuten. Berücksichtigt man nun, daß

$$\Theta = \frac{1}{n} \text{ und } n \cdot \lambda = v$$

ist (hier ist n die Schwingungszahl, λ die Wellenlänge und v die Geschwindigkeit der fallenden Flüssigkeit), so wird

$$\sigma = A\pi^2\frac{\varrho v^2}{\lambda^2}.$$

Bei gegebener Ausflußgeschwindigkeit ist σ um so größer, je größer die Dichte und je kleiner die Wellenlänge[1]).

Die von *Rayleigh* abgeleitete absolute Formel lautet:

$$\sigma = \frac{4\pi^2 r^3}{\nu^3 - \nu}\cdot\frac{\varrho v^2}{\lambda^2}; \tag{1}$$

hier ist r der Radius des Gleichgewichtskreises und ν eine Zahl, die von der Gestalt der Öffnung abhängt, und zwar bei einer elliptischen gleich 2, einer dreieckigen gleich 3 usw. ist.

Da es nicht ganz einfach ist, r genau zu bestimmen, benutzt man das Verfahren vor allem bei der gleichen Ausflußöffnung zu relativen Messungen. Man bestimmt die Wellenlänge λ, indem man den Strahl photographiert und dann den Abstand zweier Bäuche oder Knoten bestimmt; zur Not kann man diesen unmittelbar am Strahl mit einem Zirkel abstechen. Außerdem muß man die Dichte der Flüssigkeit und die Ausflußgeschwindigkeit kennen. Letztere ist nach dem bekannten Satz von *Torricelli* gleich $\sqrt{2\,g\,h}$, wo g die Erdbeschleunigung und h die Spiegelhöhe ist, unter der der Strahl ausfließt. Hält man letztere konstant, so kann man auf die Bestimmung von v verzichten.

Pedersen und vor allem *Bohr* haben absolute Messungen ausgeführt. Letzterer erörterte eingehend die *Rayleighsche* Formel und korrigierte sie unter Berücksichtigung des Einflusses der Zähigkeit, der Größe der Wellenamplitude und der Trägheit der umgebenden Luft. Auf diese Untersuchungen muß für weitere Arbeiten besonders verwiesen werden.

---

[1]) Diese Ableitung folgt der von *Hagenbach* gegebenen (*Piccard*, loc. cit. S. 18).

Diese Methode ist vor allem deshalb näher besprochen worden, weil sie, wie sich später ergeben wird, theoretische Bedeutung hat.

b) Die Methode der schwingenden Tropfen wurde von *Lenard*[1]) und seinen Mitarbeitern benutzt. Sie gleicht der vorangehenden in vieler Hinsicht. Läßt man Tropfen unter geeigneten Bedingungen aus einem Rohr fallen, so hat der Tropfen beim Lostrennen keine streng kugelförmige, sondern infolge der Einwirkung der Schwere eine ellipsoidische Gestalt. Beim Fallen schwingt er dann um seine Gleichgewichtsform, die Kugel, hin und her, und man kann durch Photographieren der Tropfen in verschiedenen Fallhöhen die Schwingungsdauer bestimmen[2]). Die zur Kenntnis der Oberflächenspannung führende Formel leitet sich ganz ähnlich wie die für die schwingenden Strahlen geltende ab; sie lautet unter Vernachlässigung zweifellos notwendiger Korrekturen

$$\sigma = \frac{3}{8}\frac{w}{\Theta^2}, \qquad (2)$$

wo w das Gewicht des Tropfens und Θ die Schwingungsdauer ist.

c) An die Stelle der Schwere, die bisher den Anstoß zur Bewegung der Flüssigkeit gab, kann natürlich auch irgendeine andere Kraft, etwa eine elastische, treten. Dies ist bei der Methode der Oberflächenwellen der Fall. Hier werden auf einer Flüssigkeitsoberfläche entweder geradlinig fortschreitende oder kreisförmige stehende Oberflächenwellen (»Kräuselungen«) erzeugt. Man läßt im ersten Fall eine an der einen Zinke einer schwingenden Stimmgabel befestigte Glasplatte, im zweiten Fall die beiden

---

[1]) Wied. Ann. **30**, 209 (1887); Heidelb. Akad. 1910, 18. Abh.; *Jahnke*, Best. d. Oberfl. wäßrig. Salzlös. n. d. Meth. d. Schwing. fall. Tropfen. Diss., Heidelberg 1909; *Ebeling*, Heidelb. Akad. 1915, 9. Abh.

[2]) Statt die Tropfen zu photographieren, kann man die Schwingungsdauer auch auf folgendem Wege bestimmen: Beim Einfallen in eine Flüssigkeit löst sich jeder Tropfen in einen Wirbelring auf, und die Tiefe, bis zu der der Wirbelring eindringt, hängt von der Schwingungsphase des Tropfens ab. Am tiefsten dringt er ein, wenn die lange Achse der Ellipse, welche Gestalt der Tropfen in der äußersten Schwingungslage annimmt, senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche steht, am wenigstens tief, wenn sie parallel dazu ist. Die Einfalltiefe ändert sich also periodisch entsprechend der Schwingungsphase des Tropfens und somit entsprechend der Einfallshöhe; hieraus läßt sich die Schwingungsdauer ableiten [*V. Kutter*, Physik. Zeitschr. **17**, 424, 573 (1916)]. Aus dem gleichen Grunde ändert sich auch die Höhe, bis zu der ein kleiner Tropfen nach dem Auftreffen auf eine völlig unbenetzbare, berußte Metallplatte zurückgeworfen wird, periodisch mit der Fallhöhe, so daß man auch auf diesem Wege die Schwingungsdauer bestimmen kann [*Ollivier*, Ann. d. chim. et d. phys. (8), **10**, 289 (1907)].

Spitzen der schwingenden Stimmgabel 1—2 mm tief in die Flüssigkeit hineinragen. Ein seitlich auf die Oberfläche gerichtetes Mikroskop erlaubt es, die Wellenlänge λ zu messen. Dies geschieht zweckmäßig in der Weise, daß man die Kräuselungen photographiert und dann ausmißt. Kennt man außerdem die Schwingungszahl der Stimmgabel n und die Dichte der Flüssigkeit ϱ, so läßt sich die Oberflächenspannung nach der von *W. Thomson*[1]) abgeleiteten Formel

$$\sigma = \frac{1}{2\pi}\varrho n^2 \lambda^3 - \frac{g\lambda^2\varrho}{4\pi^2} \tag{3}$$

berechnen. Das zweite Glied ist ein Korrektionsglied, das den Einfluß der Schwere berücksichtigt. Die Messung beruht nämlich auf der Tatsache, daß bei kleinen Flüssigkeitswellen die Schwere als potentielle Energie weit weniger dazu beiträgt, daß die ebene Gleichgewichtsfläche angestrebt wird, als die Oberflächenspannung, die der durch die Kräuselungen verursachten Oberflächenvergrößerung entgegenwirkt.

Faraday und *Scott Russel* haben diese Kräuselungen zuerst beobachtet, *Matthiessen*[2]) sie näher beschrieben. Wie schon erwähnt, entwickelte *W. Thomson* die Theorie der Erscheinung, später haben *Rayleigh*[3]), *Grunmach* und andere nach diesem Verfahren Oberflächenspannungen gemessen.

Alle Methoden, bei denen auch feste Oberflächen auftreten, werden dadurch grundsätzlich minder einfach, daß dann die Benetzung zu berücksichtigen ist. Bringt man einen Tropfen einer beliebigen Flüssigkeit auf die ebene Grenzfläche eines festen Körpers, so läßt sich über sein Verhalten von vornherein nichts Allgemeines aussagen. Es ist verschiedenes möglich: Entweder bleibt der Tropfen kugelförmig liegen, wie zum Beispiel Quecksilber auf Glas, oder er zerfließt völlig und breitet sich über die feste

[1]) Phil. Mag. (4), **42**, 375 (1871).

[2]) Pogg. Ann. **134**, 107 (1868); **141**, 375 (1870); dort auch ältere Literatur.

[3]) Nach der ersten Methode — schwingende Glasplatte — haben gearbeitet: *Rayleigh* [Phil. Mag. (5), **30**, 386 (1890)]; *Dorsey* [Phil. Mag (5), **44**, 369 (1897)]: *Watson* [Phys. Rev. **12**, 257 (1901)]; *Kolowrat-Tscherwinski* [Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 265 (1904), zit. n. Beiblätter **29**, 985 (1905)]. Nach der zweiten — schwingende Stimmgabel — *Grunmach* [Ann. d. Physik (4), **3**, 659 (1900); **4**, 367 (1901); **6**, 559 (1901); **9**, 1261 (1902); Wissensch. Abh. d. K. Norm. Eich-Komm. **3**, 191 (1902)]; *Kalähne* [Ann. d. Physik (4), **7**, 440 (1902)]; *Brümmer* [Exp. Bestimm. d. Oberfl. wäßr. Sulfatlös. Diss., Rostock 1902]; *Löwenfeld* [Exp. Untersuch. üb. d. Kapillaritätskonst. usw. Diss., Rostock 1905]. *Pfund* [Phys. Rev. **32**, 324 (1911)] erzeugt die Kapillarwellen mit Hilfe der elektrostatischen Wirkungen hochgespannter Wechselströme.

Ebene aus, wie zum Beispiel Alkohol auf Glas, oder es tritt keiner dieser Grenzfälle ein, der Tropfen fließt nur teilweise aus, die Grenzflächen flüssig-gasförmig und fest-flüssig schneiden sich in einem bestimmten Winkel (Fig. 4). Ein solches Verhalten läßt sich bei Wasser auf einer nicht besonders gereinigten Glasplatte oder auf Metallen beobachten. Man hat so die drei Fälle der Nichtbenetzung, der völligen Benetzung und der teilweisen Benetzung mit der Bildung eines Randwinkels; so bezeichnet man den obengenannten Winkel zwischen den beiden Grenzflächen flüssig-gasförmig und fest-flüssig (α in Fig. 4).

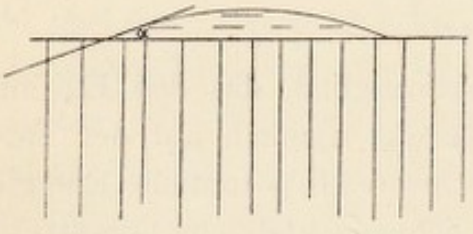


Fig. 4.

Erst an einer späteren Stelle (siehe S. 211) wird die Benetzung und die Frage nach dem Bestehen eines Randwinkels näher erörtert. Die feste Grenzfläche, die bei Oberflächenspannungsmessungen meist in Betracht kommt, besteht aus Glas, und bei diesem Stoff scheinen die Grenzwerte des Randwinkels bevorzugt zu sein: bei Flüssigkeiten wie Wasser, wäßrigen Lösungen, organischen Flüssigkeiten usw. ein Randwinkel 0, d. h. völlige Benetzung; bei Quecksilber, geschmolzenen Metallen u. a. einer von 180°, d. h. keine Benetzung. Es spricht aber viel dafür, daß bei anderen festen Grenzflächen bestimmte Randwinkel auftreten können. Dies gilt namentlich für Wasser und wäßrige Lösungen auf festen Metallen und auf anderen anorganischen und organischen Stoffen. Für die nachfolgenden Betrachtungen darf angenommen werden, daß die verwendeten Glasflächen gut gereinigt und demgemäß völlig benetzbar waren.

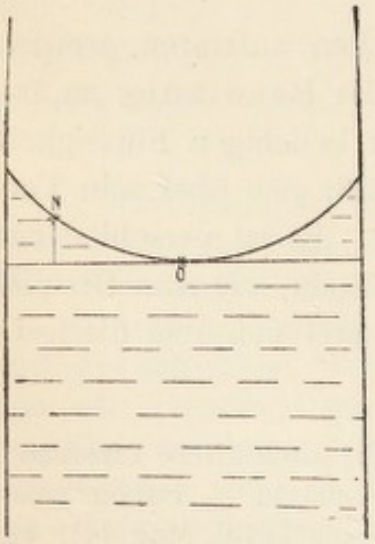


Fig. 5.

Im Gegensatz zu den vorausgehenden Verfahren kommen bei den nachfolgenden vor allem die Gleichgewichtsformen der Flüssigkeit in Betracht, wie sie bei der Wechselwirkung der Schwere und der Oberflächenspannung erzeugt werden. *Laplace* hat schon die allgemeine Differentialgleichung abgeleitet für eine Flüssigkeit, die sich in einem beliebig gestalteten Gefäß befindet. Zeigt die Oberfläche der Flüssigkeit eine beliebige Krümmung, wie sie durch das Wirken der Schwere und der Oberflächenspannung zustande kommt (Fig. 5), so herrscht in dem niedrigsten ebenen Oberflächenpunkt O nach Gleichung (5) auf S. 13 ein Druck K. Berücksichtigt man, daß die Oberfläche konkav ist, und

daß σ gleich $\frac{H}{2}$ gesetzt wird, so hat man in einem, um den Abstand z höheren Punkt N, der in einem gekrümmten Teil der Oberfläche liegt, einmal den Druck

$$K - \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right),$$

außerdem aber das Gewicht der Flüssigkeitssäule, die sich über 1 qcm der durch O gehenden Grundfläche erhebt, also das Gewicht $z \cdot \varrho \cdot g$, wo ϱ und g die Dichte der Flüssigkeit und die Beschleunigung durch die Schwere bedeuten. Im Gleichgewicht muß der hydrostatische Druck in einer ruhenden Flüssigkeit überall gleich sein, also

$$z\varrho g - \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = 0. \qquad (4)$$

Drückt man die Krümmungsradien an den Stellen O und N in bekannter Weise als Funktionen der durch den Punkt O gehenden Koordinaten aus, so erkennt man, daß dies die Differentialgleichung ist, die allgemein die Krümmung einer Oberfläche unter dem Einfluß der Schwere und Oberflächenspannung beschreibt. Ob und wie genau sie sich integrieren läßt, hängt von den Besonderheiten der Versuchsanordnung ab.

Die Zahl der Meßverfahren wird zum Teil dadurch verdoppelt, daß man sowohl das Verhalten eines Flüssigkeitstropfens in einem Gasraum wie das einer Gasblase in einem mit Flüssigkeit erfüllten Raum zur Messung benutzen kann. Es lassen sich also folgende Verfahren unterscheiden:

d) die Oberflächenspannung wird durch unmittelbare Messung der Oberflächenkrümmung bestimmt;
e) die Methode der flachen Tropfen und Blasen;
f) die Steighöhenmethode;
g) die Methode der Adhäsionsplatten und -ringe;
h) die Bestimmung des Tropfengewichtes oder Gasblasendruckes.

d) Die Methode der Krümmungsmessung beruht darauf, daß man die Krümmung einer geeigneten, im Gleichgewicht befindlichen Oberfläche bestimmt, und dann aus dieser und einigen anderen Dimensionsgrößen der Oberfläche die Spannung berechnet. Man erzeugt z. B. zu dem Zwecke eine Flüssigkeitskuppe von bekanntem Querschnitt und läßt einen Gegenstand von gegebener Größe sich an der Kuppe spiegeln. Aus der Größe des Gegenstandes, seines Spiegelbildes, die man mit einem Mikroskop mißt, und dem Abstand beider erhält man die Krümmungsradien der Kuppe. Wie man sieht, findet Berührung mit festen Flächen nur an

dem scharfen Rande des Rohrendes statt; die Benetzung kommt also nicht wesentlich in Frage, und die Methode ist daher im Grunde eine, bei der man es nur mit der Grenzfläche flüssig-gasförmig zu tun hat.

Sie wurde auf *Helmholtz'* Vorschlag von *A. König*[1]) benutzt (allerdings zur Messung der Spannung Quecksilber—wäßrige Lösung); zu demselben Zweck arbeitete *G. Meyer*[2]) mit ihr; *Stöckle*[3]) verwandte sie zur Bestimmung der Spannung zwischen Quecksilber und Gasen; ähnlich sind die von *Eötvös*[4]), *Raman*[5]), *Anderson* und *Bowen*[6]) u. a. benutzten Methoden.

Unbequem ist bei diesem Verfahren vielfach die Berechnung der Oberflächenspannung aus den gefundenen Daten. Zwar hat *Poisson*[7]) die auf S. 23 erwähnte Differentialgleichung (4) für die hier geltenden Grenzbedingungen auf Grund gewisser Vernachlässigungen integriert; aber für die experimentell verwendbaren Dimensionen ist die so erhaltene Formel, wie *Lohnstein*[8]) gezeigt hat, nicht genau genug, selbst wenn man weitere Korrekturen benutzt, wie sie *König* und andere angebracht haben. Nach dem Vorgang von *Lohnstein*, *Stöckle* und anderen empfiehlt es sich deshalb, zu einem Tafelwerk von *Bashforth* und *Adams*[9]) zu greifen. In diesem sind die durch mechanische Quadratur gewonnenen Oberflächenspannungen den charakteristischen Dimensionen der Kuppen (Durchmesser, Verhältnis der Krümmungsradien im Scheitel zu den Koordinaten der Kuppe) zugeordnet.

e) Die von *Quincke*[10]) ausgearbeitete Methode der großen flachen, auf einer ebenen Unterlage ruhenden Flüssigkeitstropfen oder ebensolcher Gasblasen, die sich in einer Flüssigkeit unter einer ebenen, festen Decke befinden, ist grundsätzlich von der vorangehenden Methode kaum verschieden; nur kann man hier bei geeigneten Größenmaßen die Betrachtung so viel einfacher gestalten, daß man zu einer Formel gelangt, die das σ aus den charakteristischen Maßgrößen der Tropfen bzw. Blasen zu berechnen gestattet. Allerdings erwies sich die einfache, von *Quincke* abgeleitete Formel nicht als hinreichend genau; man muß schon die ver-

---

[1]) Wied. Ann. **16**, 1 (1882).
[2]) Wied. Ann. **53**, 864 (1894).
[3]) Wied. Ann. **66**, 499 (1898).
[4]) Wied. Ann **27**, 448 (1886).
[5]) Phil. Mag. (6), **14**, 591 (1907).
[6]) Phil. Mag. (6), **31**, 143 (1915).
[7]) Nouvelle théorie de l'action capillaire S. 216.
[8]) Wied. Ann. **54**, 713 (1895).
[9]) An attempt to test the theories of capillary action. Cambridge 1883.
[10]) Pogg. Ann. **139**, 1 (1870).

wickelteren Ausdrücke benutzen, wie sie *Worthington*[1]) und vor allem *Lohnstein*[2]) mitgeteilt haben.

Man hat dieses Verfahren auch zur Bestimmung des σ von Metallen verwandt, und zwar wurden die Messungen ausgeführt, nachdem die Metalltropfen erstarrt waren. Wie aber *Gradenwitz*[3]) gezeigt hat, bedingt die Kontraktion beim Erstarren oft Formveränderungen, die die Ergebnisse dieser Versuche sehr unsicher werden lassen.

f) Das gebräuchlichste Verfahren ist das der Steighöhenmessung. Es beruht auf der mehrfach erwähnten Erscheinung, daß Flüssigkeiten in kapillaren Räumen, in Kapillarröhren oder zwischen Platten, die einen kleinen Abstand voneinander haben, einen anderen Höhenstand einnehmen als in weiten Gefäßen. Die Benetzung ist hier bekanntlich von ausschlaggebender Bedeutung insofern, als nicht benetzende Flüssigkeiten wie Quecksilber in kapillaren Räumen tiefer, benetzende dagegen höher als in weiten Gefäßen stehen.

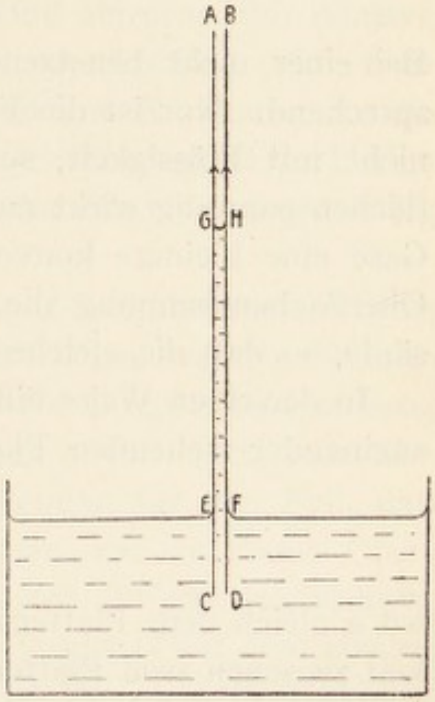


Fig. 6.

Um die Beziehung zwischen der Steighöhe und der Oberflächenspannung abzuleiten, braucht man nicht von der obengenannten Differentialgleichung auszugehen, die sich für diesen Grenzfall mit genügender Annäherung integrieren läßt; es führt hier eine einfache Überlegung zum Ziel.

Es soll ein Kapillarrohr $A\ B\ C\ D$ in eine benetzende Flüssigkeit tauchen (Fig. 6). Diese wird, eben weil sie benetzt, alle festen Oberflächen mit einer Flüssigkeitshaut überziehen. Im Innern des Rohres wäre also die Oberfläche $A\ B\ E\ F$ mit Flüssigkeit bedeckt. Die Oberflächenspannung strebt danach, diese große, an den Gasraum grenzende Oberfläche nach Möglichkeit zu verkleinern. Infolgedessen steigt die Flüssigkeit im Rohre empor, so daß jetzt nur die kleinere Oberfläche $A\ B\ G\ H$ mit Flüssigkeit überzogen ist. Gleichgewicht ist dann vorhanden, wenn die nach oben ziehende Kraft der Oberflächenspannung dem Gewicht der gehobenen Flüssigkeitssäule die Wage hält.

---

[1]) Phil. Mag. (5), **20**, 51 (1885).
[2]) Wied. Ann. **53**, 1062 (1894).
[3]) Wied. Ann. **67**, 467 (1899).

Die Oberflächenspannung greift an der Peripherie des Rohrquerschnittes an; da σ die auf die Streckeneinheit wirkende Spannung ist, hat die nach oben ziehende Kraft den Wert $2\,\pi\,r\,\sigma$, wo r der Radius des Rohres ist. Das Gewicht der Flüssigkeitssäule ist in absolutem Maß und ohne Berücksichtigung des Luftauftriebes $\pi\,r^2\,h\,\varrho\,g$, wo h die Steighöhe, ϱ die Dichte der Flüssigkeit und g die Erdbeschleunigung bedeuten. Im Gleichgewicht ist also

$$2\,\pi r\sigma = \pi r^2 h\varrho g, \tag{5}$$

folglich

$$\sigma = \frac{1}{2} r h \varrho g. \tag{6}$$

Bei einer nicht benetzenden Flüssigkeit ist die Betrachtung ganz entsprechend. Nur ist die Fläche, die dem Querschnitt $C\,D\,E\,F$ entspricht, nicht mit Flüssigkeit, sondern mit einer Gashaut bedeckt. Die Oberflächenspannung wirkt nach unten und erreicht, daß die Flüssigkeit dem Gase eine kleinere konvexe Oberfläche darbietet. Auch hier trägt die Oberflächenspannung die aus dem Kapillarrohr gedrängte Flüssigkeitssäule, so daß die gleiche Formel gilt wie oben.

In derselben Weise läßt sich die Gleichung für den Fall zweier parallel zueinander stehenden Platten ableiten. Sie lautet

$$\sigma = \frac{1}{2} a h \varrho g,$$

wo a gleich dem Plattenabstand ist. Wie man sieht, steigt eine Flüssigkeit zwischen zwei Platten ebenso hoch wie in einem Rohr, dessen Radius gleich dem Abstand ist. *Grunmach*[1]) hat noch den Fall ausgearbeitet, daß die Flüssigkeit zwischen zwei Platten emporsteigt, die einen Winkel miteinander bilden und so einen keilförmigen Raum einschließen.

Bei der Steighöhenmethode muß man die Standhöhe der Flüssigkeit in einem Kapillarrohr mit der in einem weiten Rohr vergleichen, was man mif Hilfe einer Skala oder eines Kathetometers ausführen kann. Ferner ist der Radius des Kapillarrohres zu bestimmen, wohl gemerkt, für die Stelle, an der der kapillare Meniskus steht, da sich ja der Flüssigkeitsdruck nach allen Seiten gleichmäßig fortpflanzt. Dann muß man die Dichte der Flüssigkeit kennen.

Die Methode ist von einer großen Anzahl von Forschern verwandt worden, *Volkmann*[2]) hat vor allem ihre Fehlerbedingungen eingehend

[1]) Physik. Zeitschr. **11**, 980 (1910).

[2]) Wied. Ann. **11**, 177 (1880); **17**, 353 (1882); **28**, 135 (1886; **53**, 633 u. 664 (1894); **56**, 457 (1895); **62**, 507 (1897); **66**, 194 (1898).

erörtert. Sehr sorgfältige Messungen sind von *Th.W. Richards* und *Coombs* ausgeführt worden[1]).

Für relative Messungen ist es bequem, wenn das Kapillarrohr von etwa 0,25 mm Durchmesser U-förmig an ein weiteres Rohr angeschmolzen ist. Dieses Meßrohr wird mit Klammern an einer Spiegelglasskala befestigt, die an einem Gerüst senkrecht aufgehängt werden kann. Wichtig ist es bei der Steighöhenmessung, daß man das Kapillarrohr sorgfältig mit konzentrierter Salpetersäure oder einem Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure reinigt und es nie trocken benutzt, sondern stets unter Wasser aufhebt[2]). Verhältnismäßig ungenau läßt sich bei derartigen Messungen der Stand der Flüssigkeit im weiteren Gefäß ablesen. Für relative Messungen ist es deshalb nach *L. Michaelis*[3]) zweckmäßig, daß man zwei verschieden weite, fest miteinander verbundene Kapillaren in die Flüssigkeit taucht und den Höhenunterschied der Flüssigkeit in beiden abliest. Dieser ist, wie leicht einzusehen ist, der Oberflächenspannung proportional.

Zur Ableitung der für die Steighöhe geltenden Formel ist die auf S. 22 eingeführte Voraussetzung gemacht worden, daß bei benetzenden Flüssigkeiten der Randwinkel 0 ist; nur dann zieht ja die Oberflächenspannung in der Richtung der Pfeile (Fig. 6) senkrecht nach oben. Setzt man dies nicht voraus, so ergibt sich die allgemeine Gleichung für den Fall, daß ein Kapillarrohr mit einer Flüssigkeit kommuniziert, die ein ebenes Oberflächenstück hat, folgendermaßen: Die *Laplacesche* Differentialgleichung (S. 23) werde für den Fall angewandt, daß der Punkt O auf dem ebenen Oberflächenstück im weiten Rohr, der Punkt N im Meniskus des Kapillarrohres liegt. Da R_1 und R_2 für eine ebene Oberfläche unendlich sind, fällt für den Punkt O das zweite Glied der Gleichung fort. Es bleibt übrig, wenn man für z die Höhe h von N über O setzt,

$$\sigma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)=h\varrho g.$$

Ist das Kapillarrohr hinreichend eng, r kleiner als 1 mm, so darf man die Meniskusfläche als Kugelfläche mit dem Radius R ansehen und gewinnt die Gleichung

$$\sigma=\frac{1}{2}Rh\varrho g.$$

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1656 (1915); siehe auch *Harkins* und *F. E. Brown*, ebendort **41**, 499 (1919).

[2]) *Drucker*, Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 641 (1905).

[3]) *L. Michaelis*, Praktik. d. physikal. Chemie, 61 (1921).

Man muß also jetzt an Stelle des Röhrenradius den Krümmungsradius der Meniskusfläche im Kapillarrohr bestimmen. Nach diesem Verfahren hat *Magie*[1]) gearbeitet, der diese Krümmung, ähnlich wie es auf S. 23 beschrieben wurde, gemessen hat. Da seine Ergebnisse durchaus mit denen übereinstimmen, die mit der einfachen Steighöhenmethode gefunden wurden, könnte dies als Beweis dafür gelten, daß der Randwinkel bei benetzenden Flüssigkeiten streng gleich Null ist; aber es ist fraglich, ob das Verfahren empfindlich genug ist.

Wie man sieht, fällt die Gleichung

$$\sigma = \frac{1}{2} R h \varrho g$$

dann mit der Gleichung

$$\sigma = \frac{1}{2} r h \varrho g$$

zusammen, wenn der Krümmungsradius R gleich dem Röhrenhalbmesser r ist. Dies ist der Fall, wenn die Meniskusfläche eine Halbkugel ist, wenn die Meniskusgrenze mit dem Randwinkel o an die Wand der Röhre stößt[2]).

Auf Grund dieser Steighöhenversuche läßt sich auch zeigen, daß $\sigma = \frac{H}{2}$ ist (siehe S. 12). Hätte man in der Gleichung (4), S. 23 nicht das $\frac{H}{2}$ durch σ ersetzt, so würde sich in dem eben betrachteten Falle eine Gleichung

$$\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = h \varrho g$$

ergeben haben.

Nimmt man eine kugelförmige Meniskusfläche und damit völlige Benetzung an, so wird die linke Seite dieser Gleichung gleich $\frac{H}{r}$; also

$$\frac{H}{r} = h \varrho g.$$

---

[1]) Wied. Ann. **25**, 421 (1885).

[2]) Besondere Abarten der Steighöhenmethode haben auch *Sentis* [Journ. d. phys. (2) **6**, 571 (1887); (3) **6**, 183 (1897)] und *Gradenwitz* [Neue Meth. z. Bestimm. v. Kapillarkonst. verdünnt. Lös. Diss., Breslau 1902] benutzt. *Verschaffelt* und *van der Noot* [Bull. Acad. Roy. Belg. 1911, S. 383] erörtern eingehend, wie man den Einfluß, den die Gestalt des Meniskus ausübt, streng berücksichtigen kann. *Kiplinger* [Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 472 (1920)] beschreibt eine Anordnung, bei der man bloß 1—2 Tropfen der Flüssigkeit zur Messung nötig hat.

Da nach Gleichung (5) auf S. 26

$$2\pi r\sigma = \pi r^2 h\varrho g$$

ist, so ergibt sich, wenn man für $h\varrho g$ den Ausdruck $\frac{H}{r}$ einsetzt, $\sigma = \frac{H}{2}$.

g) Die Methode der Adhäsionsplatten und -ringe läßt sich nur bei benetzenden Flüssigkeiten verwenden. Man verfährt bei ihr in folgender Weise: Eine Platte oder Ring aus geeigneten Stoffen (Glas, Platin), der genau horizontal an dem Ende eines Wagebalkens hängt, wird in die Flüssigkeit getaucht. Wenn man dann das andere Ende des Wagebalkens mit Gewichten beschwert, so wird die Platte bzw. der Ring aus der Flüssigkeit gehoben, wobei eine Flüssigkeitssäule oder -lamelle an ihr hängen bleibt. Man erhöht das Gewicht nun vorsichtig entweder so lange, bis die Säule bzw. die Lamelle zerreißt (von Neueren *Timberg*[1]), *Weinberg*[2]) und andere) oder aber nur so lange, bis die Ebene der gehobenen Flüssigkeit senkrecht zu der Platte steht (*Gallenkamp*[3])), was sich wieder durch eine Reflexionsmethode feststellen läßt. Es handelt sich also im Grunde um ein Verfahren, wie es zur Ableitung des Begriffs der Oberflächenspannung S. 8 benutzt wurde.

Was die Berechnung anbetrifft, so hält das auf der einen Seite aufgelegte Gewicht dem nach unten wirkenden Zug der Oberflächenspannung + dem Gewicht der gehobenen Flüssigkeitssäule die Wage. Die verschiedenen Grenzfälle führen zu Gleichungen, bezüglich deren auf die betreffenden Forscher selbst verwiesen werden muß[4]).

Dieses Verfahren ist besonders dann zu empfehlen, wenn man das σ irgendeiner ebenen Flüssigkeitsoberfläche bestimmen will, die man durch äußere Eingriffe möglichst wenig verändern möchte.

h) Absolute Messungen lassen sich nach den Methoden des Tropfengewichtes und des Blasendruckes nicht ganz leicht ausführen; wohl aber eignen sie sich zu raschen, relativen Messungen. Das nach *Tate*[5]) benannte Gesetz, daß das Gewicht w eines Tropfens, der sich langsam

---

[1]) Wied. Ann. **30**, 545 (1887).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 34 (1892); siehe auch eine Kritik *Lohnsteins* [Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 504 (1892)].

[3]) Ann. d. Physik (4), **9**, 475 (1902); siehe auch *Lohnstein* [Ann. d. Physik (4), **25**, 807 (1908)].

[4]) Eine nahe verwandte Methode beruht darauf, daß man das Gewicht einer Flüssigkeitsschicht bestimmt, die an einer vertikal in die Flüssigkeit tauchenden Platte hängt [*Hall*, Phil. Mag. (5), **36**, 385 (1893); *Foley*, Phys. Rev. **3**, 381 (1896); *Knipp*, Phys. Rev. **11**, 129 (1900)].

[5]) Phil. Mag. (4), **27**, 176 (1864).

am Ende einer Röhre gebildet hat und abgefallen ist, der Oberflächenspannung und der Peripherie des Röhrenquerschnittes $2\pi r$ proportional ist, also

$$w = 2\pi k r \sigma \tag{7}$$

steht nicht im Einklang mit der Kapillaritätstheorie, vielmehr gilt nach den eingehenden Untersuchungen *Lohnsteins*[1]) eine Beziehung

$$w = 2\pi r \sigma f\left(\frac{r}{a}\right). \tag{8}$$

Hier ist a gleich $\sqrt{\frac{2\sigma}{\varrho}}$, wo ϱ wie immer, die Dichte bedeutet; für $f\left(\frac{r}{a}\right)$ gibt *Lohnstein* eine Tabelle. Er erörtert und berechnet auf Grund dieser Formel eine Reihe von Messungen früherer Beobachter (*J. Traube*[2]), *Rayleigh*[3]), *Guye* und *Perrot*[4]) und anderer) und findet befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie. Daß das *Tatesche* Gesetz in vielen Fällen sehr angenähert zutrifft, rührt, wie *Lohnstein* zeigt, daher, daß in dem Bereich des $\frac{r}{a}$, wie er für die praktischen Versuche meist in Frage kommt, $f\left(\frac{r}{a}\right)$ so gut wie konstant ist, und zwar hat sie einen Wert von etwa 0,62.

Livingstone Morgan und seine Mitarbeiter[5]) haben die Methode des Tropfengewichtes für relative Messungen bis ins einzelne ausgearbeitet. Sie nehmen strenge Proportionalität zwischen Tropfengewicht und Oberflächenspannung an. Dies ist nach dem eben Ausgeführten nicht völlig berechtigt; aber sie haben bei ihren Versuchen die Rohrdurchmesser so gewählt, daß die Abweichungen vom *Tateschen* Gesetz verhältnismäßig unbedeutend sind, und haben die Proportionalitätskonstante der Theorie entsprechend angenommen[6]).

---

[1]) Ann. d. Physik (4), **20**, 237 u. 606 (1906); **21**, 1030 (1906); **22**, 737 (1907); Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 686 (1908); **84**, 410 (1913); ferner auch *Kohlrausch* [Ann. d. Physik (4), **20**, 798 (1906); **22**, 191 (1907)].

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **34**, 292 u. 515 (1886).

[3]) Phil. Mag. (5), **48**, 321 (1899). Hier entwickelt *Rayleigh* schon auf etwas anderem Wege, als ihn *Lohnstein* eingeschlagen hat, eine genauere Formel für die Abhängigkeit des σ vom Tropfengewicht.

[4]) Arch. scienc. phys. et nat. (4), **11**, 225 (1901); **15**, 132 (1903).

[5]) *Morgan* u. *R. Stevenson*, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 151 (1908); *Morgan* u. *Higgins*, ebendort **64**, 170 (1908); *Morgan*, ebendort **77**, 339 (1911); *Morgan*, ebendort **78**, 129 (1912); *Morgan* u. Frl. *Cann*, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1060 (1911).

[6]) Siehe *Lohnstein*, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 686 (1908); **84**, 410 (1913); dagegen *Morgan*, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 385 (1915); ferner auch

Gleichfalls für relative Messungen eignet sich die Bestimmung der Tropfenzahl mit Hilfe des von *J. Traube*[1]) eingeführten Stalagmometers. Man bestimmt die Anzahl von Tropfen, die sich beim langsamen Auslaufen eines im Gefäße *A* (siehe Fig. 7) zwischen zwei Marken *a* und *b* befindlichen Flüssigkeitsvolums bilden. Damit die Tropfen langsam genug entstehen, ist ein Stück Kapillarrohr *K* vor der Ausflußöffnung eingeschaltet. Diese endet in eine geschliffene Fläche, wodurch vermieden wird, daß durch unregelmäßiges Hinaufziehen der Flüssigkeit an den benetzten äußeren Wänden des Ausflußrohres der Ort des Abreißens schlecht gekennzeichnet ist. Die Tropfen müssen sich langsam genug bilden, weil sonst nicht bloß die Oberflächenspannung und die Schwerkraft für ihre Größe maßgebend sind, sondern auch die kinetische Energie der austretenden Flüssigkeit. Aus der Tropfenzahl läßt sich, wenn man Volum und Dichte des im Gefäße *A* enthaltenen Flüssigkeitsvolums kennt, das Tropfengewicht bestimmen, dies der Oberflächenspannung proportional setzen und so bei relativen Messungen aus der bekannten Oberflächenspannung einer Flüssigkeit die unbekannte einer zweiten berechnen. Das Verfahren eignet sich für rasches Arbeiten und hat sich daher vielfach auch in der Praxis eingebürgert.

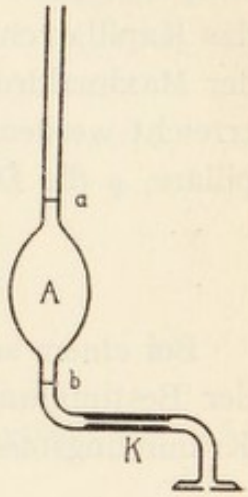


Fig. 7.

Was die Methode des Blasendruckes anbetrifft, so hat *Cantor*[2]) die Theorie zur absoluten Bestimmung des σ ausgearbeitet. *Feustel*[3]), *Magini*[4]) und namentlich *F. M. Jaeger*[5]) haben nach ihr eine große Zahl von Messungen ausgeführt. Auch hier hat sich die Mehrzahl der Beobachter (*G. Jäger*[6]), *Hock*[7]), *Linebarger*[8]), *Whatmough*[9])) mit relativen

Cénac, Ann. d. chim. et d. phys. (8), **29**, 298 (1913). *Harkins* u. *Humphery*, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 228 (1916); *Harkins* u. *F. E. Brown*, ebendort **38**, 246 (1916).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2644 (1887). Siehe auch *Abderhalden*, Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden, 1912, u. *J. Traube* u. *Somogyi*, Internat. Zeitschr. f. phys.-chem. Biologie **1**, 485 (1914).

[2]) Wied. Ann. **47**, 399 (1892).

[3]) Ann. d. Physik (4), **16**, 61 (1905).

[4]) Atti R. Accad. dei Lincei **19**, II, 184 (1910); **20**, I, 30 (1911).

[5]) Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **17**, 329, 365, 386, 395, 405, 416, 555, 571 (1914); Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chemie **101**, 1 (1917).

[6]) Wien. Akad. d. Wissensch. **100**, IIa, 245 u. 493 (1891).

[7]) Wien. Akad. d. Wissensch. **108**, IIa, 516 (1899).

[8]) Amer. Journ. of Science **18**, 514 (1896).

[9]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 129 (1902).

Messungen begnügt. Die von *Czapek*[1]) empfohlene Anordnung ist sehr handlich, erlaubt rasches Messen und benötigt nur kleine Flüssigkeitsmengen.

Bei der absoluten Messung taucht ein kapillares Röhrchen mit möglichst scharf geschliffenem Rand in die zu untersuchende Flüssigkeit. Es wird nun Luft oder ein geeignetes indifferentes Gas wie Stickstoff durch das Kapillarrohr gedrückt, das in Blasen am Rohrende austritt, und dann der Maximaldruck bestimmt, der beim langsamen Durchtreten der Blasen erreicht werden kann. Ist p dieser Maximaldruck, r der Radius der Kapillare, ϱ die Dichte der Flüssigkeit, so ist

$$\sigma = \frac{r}{2} \cdot p \left\{ 1 - \frac{2}{3} \frac{\varrho r}{p} - \frac{1}{6} \frac{\varrho^2 r^2}{p^2} \right\}^{2)} . \qquad (9)$$

Bei einem scharfen Röhrenrand kommt hier — und auch übrigens bei der Bestimmung des Tropfengewichtes — wie im ähnlichen Fall bei der Krümmungsmessung, der Randwinkel nicht in Frage.

Die Übereinstimmung der verschiedenen Meßmethoden.

Die große Anzahl Meßmethoden gestattet eine Prüfung der Frage, wie eindeutig sich die Oberflächenspannung feststellen läßt. In der nachfolgenden Tabelle sind als Beispiel eine größere Reihe Messungen der Oberflächenspannung des Wassers bei 18°, zum Teil nach einer Zusammenstellung von *Kalähne*[3]) vereinigt.

Die meisten Werte liegen bei etwa 73. Einige sind erheblich größer, bis 75, ja 76. Zunächst möchte man denken, daß das untersuchte Wasser chemisch nicht hinreichend rein gewesen sei; und da, wie man später sehen wird, auch geringe Verunreinigungen imstande sind, die Oberflächenspannung des Wassers erheblich herabzusetzen, so ist man versucht, auf die hohen Werte besonderes Gewicht zu legen.

Nun scheint aber eine andere Fehlerquelle noch mehr Aufmerksamkeit zu verdienen. Es muß sorgfältig geprüft werden, ob die Formel, die zur Berechnung der Oberflächenspannung dient, auch genügend den Bedingungen des Versuches entspricht, und ob nicht unzulässige Vernach-

---

[1]) Über eine Methode z. direkt. Bestimmung d. Oberfl. d. Plasmahaut v. Pflanzenzellen. Jena, G. Fischer, 1911.

[2]) Dies die richtige Form der Gleichung nach *Schrödinger* [Ann. d. Physik (4), **46**, 413 (1915)]; bezüglich der Theorie der Formel siehe auch *F. M. Jaeger* [Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **1**, 521 u. ff. (1914)] und *Ferguson* [Phil. Mag. (6), **28**, 128 (1914)].

[3]) Loc. cit., S. 21.

Tabelle 1.

Oberflächenspannung des Wassers bei 18°.

Methode	σ	Beobachter
Schwingende Strahlen . .	73	*Rayleigh* [1]
» » . .	73,8	*Pedersen* [2]
» » . .	72,4	*Bohr* [3]
» » . .	72,5	*G. Meyer* [4]
Schwingende Tropfen . .	73	*Lenard* [5]
Kapillarwellen	74,0	*Rayleigh* [6]
»	73,3	*Dorsey* [7]
»	76	*Grunmach* [8]
»	72,3	*Kolowrat-Tscherwinski* [9]
»	73,8	*Kalähne* [10]
»	75,7	*Löwenfeld* [11]
Gekrümmte Oberflächen .	73,5	*Lohnstein* [12]
Flache Luftblasen . . .	73	*Quincke* [13] (berech. n. *Worthington*) [14]
Steighöhe	73,1	*Volkmann* [15]
»	73,0	*Domke* [16]
»	72,7	*Worley* [17]
»	73,1	*Harkins* u. *F. E. Brown* [18]
Adhäsionsring aus Platin .	76,8	*Timberg* [19]
» » Kupfer	76,8	*Weinberg* [20]
Adhäsionsplatte	73,1	*Hall* [21]
Tropfengewicht	73,8	*Ollivier* [22] (berech. n. *Lohnstein*) [23]
Blasendruck	75,2	*Cantor* [24]
»	76,3	*Forch* [25]
»	73,7	*Magini* [26]
»	72,7	*F. M. Jaeger* [27]

[1]) Proc. Roy. Soc. **29**, 71 (1879) u. *Worthington* [Phil. Mag. (5), **20**, 51 (1885)].
[2]) Loc. cit., S. 18. [3]) Loc. cit., S. 18. [4]) Loc. cit., S. 18.
[5]) Loc. cit., S. 20. [6]) Loc. cit., S. 21. [7]) Loc. cit., S. 21.
[8]) Loc. cit., S. 21. [9]) Loc. cit., S. 21. [10]) Loc. cit., S. 21.
[11]) Loc. cit., S. 21. [12]) Wied. Ann. **53**, 1062 (1894).
[13]) Loc. cit., S. 24. [14]) Siehe unter [1]).
[15]) Wied. Ann. **66**, 164 (1898).
[16]) Wiss. Abh. d. K. Norm. Eich-Komm. **3**, 38 (1902).
[17]) Journ. Chem. Soc. **105**, 266 (1914).
[18]) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 499 (1919).
[19]) Loc. cit., S. 29. [20]) Loc. cit., S. 29. [21]) Loc. cit., S. 29.
[22]) Ann. d. chim. et d. phys. (8), **10**, 245 (1907).
[23]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 689 (1908).
[24]) Loc. cit., S. 31. [25]) Ann. d. Physik (4), **17**, 744 (1905).
[26]) Loc. cit., S. 31.
[27]) Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chemie **101**, 56 (1917).

lässigungen vorgenommen sind. So wies *Bohr*[1]) darauf hin, daß man bei der Methode der Kapillarwellen folgende Fehlerquelle nicht ausreichend berücksichtigt hat: Die für die Berechnung benutzte Formel (vgl. S. 21) bezieht sich, wie aus der Ableitung zu erkennen ist, auf hinreichend große Abstände von den Wellenerzeugern (Spitzen der Stimmgabel, schwingende Platte) Diese Bedingung dürfte bei den Messungen, die die hohen Werte der Oberflächenspannung ergeben haben, nicht erfüllt gewesen sein. Bei den Versuchen von *Kolowrat-Tscherwinski* und wahrscheinlich auch bei denen von *Dorsey* und *Kalähne* war sie erfüllt, und die Oberflächenspannung hat den niedrigeren Wert. Dieser ist also als der richtigere anzusehen.

Auch bei dem gleichfalls zu hohe Werte ergebenden Verfahren des Blasendruckes handelt es sich wohl um einen ähnlichen Fehler. Neuere Messungen, die mit einer Glaskapillaren von *Magini* und *F. M. Jaeger* ausgeführt wurden, ergaben viel niedrigere Werte als die älteren mit einer Platinkapillaren ausgeführten von *Cantor* und *Forch*. *Magini* hat Platinkapillaren mit Glaskapillaren verglichen und kommt zum Schluß, daß Glaskapillaren zuverlässiger sind als Platinkapillaren, da der Rand schärfer und glatter, die Kreisform des Querschnittes vollkommener ist. Man wird also auch hier den kleineren Werten den Vorzug geben.

Somit ist nur wahrscheinlich, daß auch die hohen Werte von *Timberg* und *Weinberg* durch irgendeine physikalische Fehlerquelle gefälscht sind[2]).

Auf Grund dieser Betrachtungen ist im folgenden ein Wert von 73,0 dyn/cm für die Oberflächenspannung des Wassers bei 18° als der wahrscheinlichste angenommen worden; für 20° also ein Wert von 72,8. Als Temperaturkoeffizient wurde für Wasser und verdünnte wäßrige Lösungen ein Wert von $\gamma = 0{,}002$ für etwaige Umrechnungen benutzt (vgl. S. 39). Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß der wahre Wert für die Oberflächenspannung des Wassers noch etwas niedriger liegt, etwa bei 72,5 für 18°, wie ihn die Versuche von *Bohr* und anderen ergeben.

Ganz allgemein ist es zurzeit schwer, eine Oberflächenspannung absolut genauer als auf 1—2% anzugeben, wenn man auch mit einem bestimmten Einzelverfahren eine größere Übereinstimmung der Einzelmessungen erzielen kann.

Wenn im nachfolgenden von der Oberflächenspannung reiner Stoffe gesprochen wird, so ist damit eigentlich die »ideale« Oberflächenspannung

---

[1]) Phil. Trans. Roy Soc. London **209**, A, 316—317 (1909)

[2]) Als Fehlerquelle ist wohl besonders zu berücksichtigen, daß der Winkel, bei dem die Flüssigkeitslamelle abreißt, nicht sicher bekannt ist, und daß man es bei dem Verhalten wahrscheinlich nicht mit einer völligen Benetzung zu tun hat, sondern mit dem Bestehen eines Randwinkels rechnen muß.

an der Grenzfläche flüssig—dampfförmig gemeint. Da diese in vielen Fällen nicht bekannt ist, wird an ihrer Stelle die Oberflächenspannung gegen Luft oder gegen ein indifferentes Gas wie Stickstoff benutzt und dabei vorausgesetzt, daß sie sich nur wenig von der idealen unterscheidet. Dies ist, wie man später sehen wird (S. 114), durchaus zulässig. Es sei vorweggenommen, daß sich von den hier erwähnten σ-Messungen die von *Schiff*, von *Eötvös*, von *Ramsay* und *Shields* und von *Knipp* auf die Grenzfläche Flüssigkeit-Dampf beziehen.

Die Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten.

Es ist die Oberflächenspannung von einer sehr großen Anzahl reiner Flüssigkeiten gemessen worden. Die Werte liegen von $^1/_{10}$ bis zu einigen 1000 dyn/cm. Man gewinnt leicht einen Überblick, wenn man sich erinnert, daß im kritischen Punkt die Oberflächenspannung Null werden muß. Daher haben Flüssigkeiten, die man nur in der Nähe dieses Punktes kennt, wie zum Beispiel die verflüssigten Gase, eine sehr kleine Oberflächenspannung, solche, die sehr weit von ihrem kritischen Punkt entfernt sind, wie die geschmolzenen Metalle, eine sehr große.

Eine Reihe der aufgeführten Methoden läßt sich auch unter extremen Bedingungen verwenden. Für Messungen bei hohen Temperaturen (bei geschmolzenen Metallen, Salzen und dergleichen) empfiehlt sich die Messung der Tropfenkrümmung [*Quincke*[1]), *Siedentopf*[2])] und ganz besonders die des Blasendruckes [(*F. M. Jaeger*[3]); das Gas, an das die Flüssigkeit grenzte, war trockener Stickstoff)]; bequem, wenn auch wenig zuverlässig, ist die Bestimmung des Tropfengewichtes, mit deren Hilfe *Quincke*[4]) gleichfalls die Oberflächenspannung vieler geschmolzenen Stoffe gemessen hat. *Baly* und *Donnan*[5]), ferner *Verschaffelt*[6]) haben die Steighöhenmethode bei niedrigen Temperaturen benutzt, während *Grunmach*[7]) die Kapillarwellenmethode sowohl für geschmolzene Metalle wie für verdichtete Gase verwendet hat.

---

[1]) Pogg. Ann. **138**, 141 (1869); hier aber das Bedenken von *Gradenwitz*, loc. cit., S. 25.

[2]) Wied. Ann. **61**, 235 (1897).

[3]) Loc. cit., S. 31. Messungen im Bereich von — 80° bis + 1650°.

[4]) Pogg. Ann. **135**, 62 (1868).

[5]) Journ. Chem. Soc. **81**, 907 (1902). Über die richtige Berechnung der unrichtig angegebenen Werte für Argon siehe *Rudorf* [Ann. d. Phys. (4), **29**, 764 (1909); Phil. Mag. (6), **39**, 238 (1920)].

[6]) Kon. Akad. v. Wetensch. **4**, 74 u. 94 (1895/96); zit. n. Beibl. **20**, 343 (1896) u. **21**, 16 (1897).

[7]) Ann. d. Physik (4), **3**, 660 (1900); **4**, 367 (1901); **22**, 107 (1907).

Die nachfolgenden Tabellen geben einen Überblick über die σ-Werte der wichtigsten Stoffe; sie sind zum Teil nicht sehr zuverlässig bekannt, wohl aber in der Größenordnung durchaus sicher.

Tabelle 2.
Oberflächenspannung verflüssigter Gase, der Halogene usw.

Stoff	t in Grad	σ	Beobachter
Wasserstoff . . .	— 252	2	*Dewar* [1])
Stickstoff. . . .	— 195,9	8,3	*Grunmach* [2]), *Baly* u. *Donnan* [3])
Sauerstoff . . .	— 182,7	13	»
Argon.	— 186,1	12,7	*Baly* u. *Donnan* [3])
Fluor	— 187	14	*Moissan* u. *Dewar* [4])
Chlor	— 72	33,6	*Grunmach* [5])
Brom	+ 20	38,0	*Ramsay* u. *Aston* [6])
Phosphor . . .	+ 78,3	43,1	»
Wasserstoffperoxyd	+ 9,6	34,7	*Spring* [7])
Kohlenoxyd. . .	— 190	11	*Baly* u. *Donnan* [3])
Kohlendioxyd . .	+ 15,2	1,8	*Verschaffelt* [8])
Ammoniak . . .	— 29	41,8	*Grunmach* [5])
Stickoxydul . . .	— 89,3	26	*Grunmach* [9])
Schwefeldioxyd .	— 25	33,5	*Grunmach* [5])
Schwefeltrioxyd .	+ 20	30	*Schenck* [10])

Tabelle 3.
Oberflächenspannung von Metallen.

Stoff	t in Grad	σ	Beobachter
Natrium (gegen CO_2) . .	90	520	*Quincke* [11])
Kalium (gegen CO_2) . .	58	360	»
Kupfer (gegen CO_2) . .	1080	etwa 1000	*R. Herzfeld* [12])
Silber	1060	750	*Gradenwitz* [13])

[1]) Proc. Roy. Soc. **68**, 360 (1901).
[2]) Ann. d. Physik (4), **22**, 107 (1907).
[3]) Loc. cit. S. 35.
[4]) Compt. rend. **125**, 505 (1897).
[5]) Ann. d. Physik (4), **4**, 367 (1901).
[6]) Journ. Chem. Soc. **65**, 173 (1894).
[7]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **8**, 424 (1895).
[8]) Kon. Akad. v. Wetensch. **4**, 74 (1895/96); zit. n. Beibl. **20**, 343 (1896).
[9]) Ann. d. Physik (4), **15**, 401 (1904).
[10]) Lieb. Ann. **316**, 1 (1901).
[11]) Pogg. Ann. **135**, 621 (1868).
[12]) Wied. Ann. **62**, 450 (1897); siehe aber [13]).
[13]) Wied. Ann. **67**, 467 (1899).

Stoff	t in Grad	σ	Beobachter
Gold	1070	612	*Heydweiller* [1]
Kadmium	365	810	*Siedentopf* [2]
Quecksilber (im Vakuum) .	15	436	*Stöckle* [3]
Zinn	277	610	*Siedentopf* [2]
Blei	389	500	»
Antimon (gegen CO_2) . .	432	240	*Quincke* [4]
Wismut	346	420	*Siedentopf* [2]
Eisen	1200	etwa 1000	*Quincke* [4]
Platin	1770	etwa 1500–2000	»

Tabelle 4.
Oberflächenspannung geschmolzener Salze.

Stoff	t in Grad	σ	Beobachter
$LiCl$ . . .	608	140	*F. M. Jaeger* [5]
NaF . . .	990	202	»
$NaCl$ . . .	801	114	»
$NaBr$ . . .	768	106,5	»
NaJ . . .	660	88,2	»
$NaNO_3$ . .	312	121	»
Na_2SO_4 . .	884	196	»
Na_2CO_3 . .	850	213	*J. Traube* [6]
KF	858	143	*F. M. Jaeger* [5]
KBr . . .	734	88,8	»
KJ	681	78,3	»
$KCNS$ . . .	160	110	*Bottomley* [7]
KNO_3 . . .	339	113	*F. M. Jaeger* [5]
K_2SO_4 . . .	1074	144,5	»
K_2CO_3 . . .	880	170	*J. Traube* [6]
$RbCl$ . . .	720	98,3	*F. M. Jaeger* [5]
$CsCl$ . . .	646	91,3	»
$CaCl_2$ . . .	780	160	*Motylewski* [8]
$SrCl_2$ . . .	850	170	»
$BaCl_2$ . . .	960	180	»

[1]) Wied. Ann. **62**, 694 (1897).

[2]) Wied. Ann. **61**, 235 (1897); *Grunmach* [Ann. d. Physik (4), **3**, 660 (1900)] findet einen viel kleineren Wert für Zinn von etwa 350.

[3]) Wied. Ann. **66**, 499 (1898).

[4]) Pogg. Ann. **135**, 621 (1868).

[5]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **101**, 1 (1917).

[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3074 (1891).

[7]) Journ. Chem. Soc. **83**, 1421 (1903).

[8]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **38**, 410 (1903); dort noch eine große Anzahl Messungen von Schwermetallsalzen und Salzen mehrwertiger Säuren.

Tabelle 5.

Oberflächenspannung organischer Verbindungen.

Stoff	t in Grad	σ	Beobachter
Hexan	20	17,4	*Dutoit* u. *Friderich*[1]
Paraffin	54	30	*Quincke*[2]
Benzol	20	28,8	*Volkmann*[3]
Toluol	20	28,2	»
Methylalkohol	20	23,0	*Ramsay* u. *Shields*[4]
Äthylalkohol	20	22,0	»
n-Propylalkohol	20	28,6	»
Isobutylalkohol	20	22,5	»
Isoamylalkohol	20	23,5	»
Äthyläther	20	16,5	»
Glykol	20	46,1	»
Glyzerin	18	64,5	*Domke*[5]
Azeton	20	22,6	*F. M. Jaeger* u. *Smit*[6]
Ameisensäure	20	37,1	*Ramsay* u. *Shields*[4]
Essigsäure	20	23,5	»
Propionsäure	20	26,2	»
n-Buttersäure	20	26,3	»
Anilin	20	43,8	*Volkmann*[3]
Pyridin	20	38,0	*Ramsay* u. *Shields*[4]
Nitrobenzol	20	41,8	»
Chloroform	20	26,3	*F. M. Jaeger* u. *Smit*[6]
Tetrachlorkohlenstoff	20	25,7	*Ramsay* u. *Shields*[4]
Schwefelkohlenstoff	20	33,5	» »

Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung.

Da, wie schon gesagt, die Oberflächenspannung beim kritischen Punkt Null wird, ist zu erwarten, daß sie mit steigender Temperatur abnimmt. Dies ist auch in weitem Umfang der Fall (siehe aber S. 105). Die Änderung des σ mit der Temperatur ist nicht stark; sie läßt sich in mäßigen Bereichen durch eine lineare Gleichung der Form

$$\sigma_t = \sigma_o [1 - \gamma (t - t_o)] \qquad (1)$$

[1]) Arch. d. scienc. phys. et nat. (4), **9**, 105 (1900).
[2]) Pogg. Ann. **138**, 141 (1869).
[3]) Wied. Ann. **56**, 457 (1895).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 433 (1893).
[5]) Loc. cit., S. 33.
[6]) Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **17**, 370 (1914).

darstellen (siehe Fig. 8). Als σ_0 wählt man zweckmäßig die Oberflächenspannung bei der Schmelztemperatur t_0 [1]).

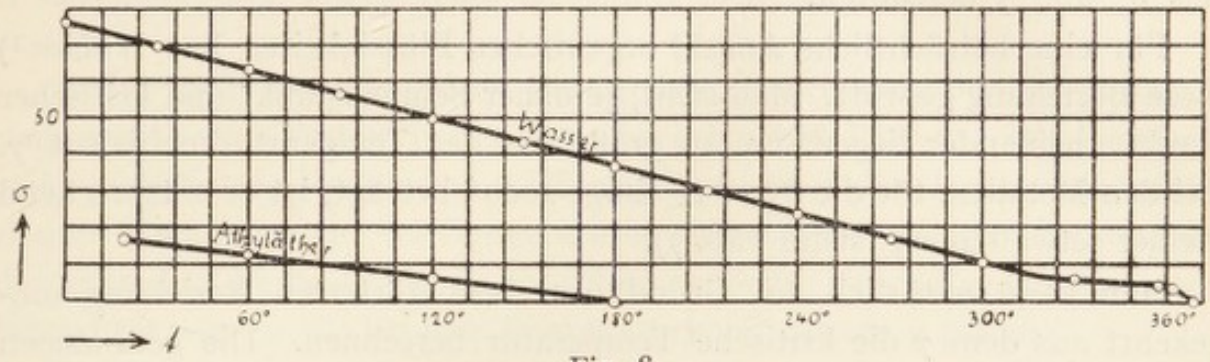


Fig. 8.

σ-t-Kurve von Wasser (*Knipp* [2])) und Äthyläther (*Ramsay* u. *Shields* [3])).

Der Wert von γ läßt sich angenähert aus der Tatsache berechnen, daß bei der kritischen Temperatur ϑ_0 die Oberflächenspannung gleich Null ist. Es folgt also aus der obigen Gleichung

$$\gamma = \frac{1}{\vartheta_0 - t_0}.$$

Wie weit die beobachteten Werte von γ mit den berechneten übereinstimmen, zeigt die nachfolgende Tabelle. In ihr stammen die Werte von

Tabelle 6.

Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung und kritische Temperatur.

Stoff	σ_0	ϑ_0 in Grad	t_0 in Grad	$\vartheta_0 - t_0$	γ beob.	γ berech.	Beobachter
Stickstoff . .	12,1	— 146	— 210,5	64,5	0,018	0,016	*Baly* u. *Donnan* [4])
Argon . . .	11,7	— 117,4	— 187,9	70,5	0,013	0,014	»
Kohlenoxyd .	13,5	— 139,5	— 207	67,5	0,013	0,015	»
Wasser . .	75,7	+ 374	0	374	0,0020	0,0027	*Volkmann* [5]) u. *Forch* [6])
Äthylalkohol	27,0	+ 243,1	— 117,6	360,7	0,0022	0,0028	*Magini* [7])
Essigsäure .	28,9	+ 321,6	+ 17,5	304,1	0,0038	0,0033	*Feustel* [8])
Benzol. . .	29,4	+ 288,5	+ 5,6	282,9	0,0035	0,0035	*Renard* u. *Guye* [9])
Phenol. . .	40,6	+ 419,2	+ 43	376,2	0,0029	0,0027	*Feustel* [8])
Anilin . . .	45,0	+ 425,7	— 6,2	431,9	0,0025	0,0023	*Renard* u. *Guye* [9])

[1]) Auch unterhalb des Schmelzpunktes bleibt die Gleichung gültig gemäß der allgemein zutreffenden Tatsache, daß sich die Eigenschaften unterkühlter Flüssigkeiten nach denselben Gesetzen ändern wie die betreffenden Eigenschaften oberhalb des Schmelzpunktes. Dies wurde für Wasser bis — 8° von *Humphreys* und *Mohler* [Phys. Rev. **2**, 387 (1895)], für eine Reihe organischer Flüssigkeiten von *Hock* (loc. cit., S. 31) und *Feustel* (loc. cit., S. 31) nachgewiesen.

[2]) Loc. cit., S. 29. [3]) Loc. cit., S. 38. [4]) Loc. cit., S. 35. [5]) Wied. Ann. **56**, 483 (1895). [6]) Ann. d. Physik (4), **17**, 749 (1905). [7]) Loc. cit., S. 31. [8]) Loc. cit., S. 31. [9]) Journ. d. chim. phys. **5**, 81 (1907).

ϑ_0 und t_0 aus den Tabellen von *Landolt-Börnstein-Roth*, während unter »Beobachter« die Forscher angeführt sind, von denen die Angaben über das σ_0 und γ herrühren.

Für eine beträchtliche Anzahl organischer Flüssigkeiten hat *Walden*[1]) diese Beziehung geprüft. Man sieht, je näher Schmelzpunkt und kritischer Punkt aneinander liegen, um so größer ist der Temperaturkoeffizient γ. Bei den Metallen, für die $\vartheta_0 - t_0$ einige 1000° beträgt, ist er entsprechend kleiner (etwa 0,0003; siehe Tab. 7).

Man kann natürlich auf Grund der eben erörterten Beziehung umgekehrt aus dem γ die kritische Temperatur berechnen. Die gefundenen Werte weichen aber erheblich von den beobachteten ab.

Dies und die nur angenäherte Übereinstimmung von γ (beob.) und γ (ber.) in Tab. 6 rühen daher, daß die geradlinige Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur bloß in einigem Abstand vom kritischen Punkt gültig ist. In der Nähe des letzteren nimmt die Oberflächenspannung langsamer ab, als die lineare Gleichung erwarten läßt, die σ — t-Gerade schneidet die t-Achse nicht im kritischen Punkt, sondern einige Grade darunter, die wahre σ — t-Kurve nähert sich dem kritischen Punkte asymptotisch.

Zu diesem Ergebnis gelangt nun auch *van der Waals* in seiner Kapillartheorie, und es ist dies ein sehr merklicher Vorzug seiner Theorie vor der von *Laplace*, die nicht zu diesem Verlaufe der σ — t-Kurve in der Nähe des kritischen Punktes führt[2]). Die Formel, die *van der Waals* ableitet, gilt in nicht allzu großer Entfernung von der kritischen Temperatur ϑ_0 — diese jetzt in absoluter Zählung — und lautet

$$\sigma = A\left(1 - \frac{T}{\vartheta_0}\right)^{3/2}.$$

A ist eine von der Temperatur unabhängige Konstante. Jetzt wird nicht nur σ für $T = \vartheta_0$ gleich 0, sondern auch $\frac{d\sigma}{dT}$ wird 0, d. h. die σ — T-Kurve berührt die T-Achse beim kritischen Punkt, wie es die Erfahrung fordert.

Zahlenmäßig stimmt diese Formel nicht völlig mit den Messungen überein, aber eine Gleichung

$$\sigma = \mathfrak{A}\left(1 - \frac{T}{\vartheta_0}\right)^{\xi} \qquad (2)$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 129 (1909). *Walden* benutzt als σ_0 die Oberflächenspannung bei der Siedetemperatur.

[2]) Siehe *van der Waals-Kohnstamm*, Lehrb. d. Thermodynamik **I**, S. 218.

wird von ihnen gut bestätigt[1]). ξ scheint für alle Flüssigkeiten etwa $= 1{,}23$ zu sein, das $\mathfrak{A}$ variiert von Flüssigkeit zu Flüssigkeit und ist mit dem A der theoretisch abgeleiteten Gleichung nicht identisch.

Soviel über die theoretisch notwendige Abweichung der $\sigma - t$-Kurve vom geradlinigen Verlauf in der Nähe des kritischen Punktes. Die Annahme eines geradlinigen Verlaufs und Überlegungen über den Temperaturkoeffizienten γ sind also nur bei Temperaturen zulässig, die weit genug unterhalb des kritischen Punktes liegen. Es sollen zunächst einige Regelmäßigkeiten betrachtet werden, die für den Temperaturkoeffizienten γ gelten.

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ist eng mit der Temperaturabhängigkeit ihrer Dichte verknüpft. Es gilt die einfache Beziehung, daß der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung dem mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten symbat ist. In der nachfolgenden Tabelle findet man neben γ den Ausdehnungskoeffizienten $\varkappa$ und das Verhältnis $\frac{\gamma}{\varkappa}$. Bezüglich der Beobachter siehe Tab. 6; von den dort erwähnten rühren auch

Tabelle 7.

Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung und Ausdehnungskoeffizient.

Stoff	γ	$\varkappa$	$\frac{\gamma}{\varkappa}$
Stickstoff	0,018	0,00558	3,2
Argon	0,013	0,00454	2,9
Kohlenoxyd . . .	0,013	0,00491	2,6
Kadmium[2]) . . .	0,00042	0,000170	2,5
Zinn[2])	0,00027	0,000144	1,9
Quecksilber[2]) . . .	0,00035	0,000181	1,9
Blei[2])	0,00029	0,000129	2,2
Äthylalkohol . . .	0,0022	0,00106	2,1
Essigsäure	0,0038	0,00116	3,3
Benzol	0,0035	0,00139	2,5
Phenol	0,0029	0,00089	3,3
Anilin	0,0025	0,00092	2,7
Nitrobenzol[3]) . .	0,0028	0,00089	3,1

[1]) Geprüft hat sie *van der Waals* [Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 716 (1894)]; ferner auch *Verschaffelt*, loc. cit., S. 36 u. a.

[2]) Nach Angaben von *Siedentopf*, loc. cit., S. 35.

[3]) Nach Angaben von *Feustel*, loc. cit., S. 31.

meist die Angaben bezüglich des $\varkappa$ her; bloß in einigen Fällen sind sie den Tabellen von *Landolt-Börnstein-Roth* entnommen.

Diese zuerst von *Cantor*[1]) betonte Beziehung ist auch von *Walden*[2]) an einer Reihe organischer Flüssigkeiten geprüft worden.

Es ist bemerkenswert, daß sich dieser Zusammenhang aus der *Laplace-schen* Theorie folgern läßt, worauf, wie *Cantor* gezeigt hat, *Laplace*[3]) selbst hingewiesen hat. Nach *Laplace* ist

$$\sigma = 2\pi\varrho^2 \int_0^\delta x\,\psi(x)\,dx.$$

Differenziert man nach der Temperatur, so hat man rechts nur die Differentialquotienten $\frac{d\varrho}{dt}$ und $\frac{dx}{dt}$ bzw. $\frac{d\delta}{dt}$, da die Funktion $\psi(x)$ als temperaturunabhängig betrachtet wird. Nun ist aber $\frac{d\varrho}{dt} = -\varkappa \cdot \varrho_0$ (ϱ_0 ist die Dichte bei der Temperatur, von der als Nullpunkt aus gerechnet wird); $\frac{dx}{dt}$, die Abhängigkeit des Radius der molekularen Wirkungssphäre von der Temperatur, ist proportional dem linearen Ausdehnungskoeffizienten, der gleich $\frac{\varkappa}{3}$ ist. Die ganze Temperaturabhängigkeit der rechten Seite läßt sich also auf die Änderung der Dichte mit der Temperatur zurückführen. Diese Differentiation der *Laplaceschen* Gleichung nach t und einige einfache Umgestaltungen ergeben die zuerst von *Cantor* aufgestellte Beziehung: $\gamma = 2{,}33\ \varkappa$. Tab. 7 zeigt, daß $\frac{\gamma}{\varkappa}$ tatsächlich nicht nur angenähert konstant ist, sondern auch nicht allzu weit von 2,33 ab liegt. *Bakker*[4]) hat allerdings mit Recht darauf aufmerksam gemacht, daß, wenn man γ und $\varkappa$ bei übereinstimmenden Temperaturen, z. B. dem Schmelzpunkt, vergleicht, die Konstanz des Verhältnisses von $\frac{\gamma}{\varkappa}$ besser ist, sein Wert aber erheblich höher liegt (etwa 3,7; geschmolzene Metalle sind von ihm hierbei nicht berücksichtigt worden).

Sobald man verschiedene Flüssigkeiten bezüglich ihrer Oberflächenspannung vergleicht, muß eigentlich genau darauf geachtet werden, ob sie wirklich einheitlich sind, d. h. streng nur eine Molekelart enthalten. Ist dies nicht der Fall, besteht in der Flüssigkeit ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Molekelarten, so muß, wie später (siehe S. 64) eingehend

[1]) Wied. Ann. **47**, 421 (1892).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 129 (1909).
[3]) Œuvres, Bd. IV, S. 505—506.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 157 (1914).

erörtert wird, grundsätzlich immer mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Oberfläche eine andere Zusammensetzung hat als die Flüssigkeit in Masse. Ein Vergleich einer solchen Flüssigkeit mit einer einheitlichen ist ohne weiteres nicht angängig. Wie sehr darauf zu achten ist, geht schon hier für die Beziehung zwischen γ und $\varkappa$ daraus hervor, daß die sonst vorhandene Symbasie der beiden Größen beim Wasser nicht vorhanden ist. Die Anomalie der Dichte unterhalb 4° findet sich beim Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung nicht wieder.

Es sind deshalb die Betrachtungen hier und in den nachfolgenden Abschnitten möglichst auf nicht assoziierte Flüssigkeiten zu beschränken; ferner wäre es zweckmäßiger, von der *van der Waalsschen* statt von der *Laplaceschen* Kapillaritätstheorie auszugehen. Beide Bedenken hat *R. O. Herzog*[1]) berücksichtigt. Er leitet für nicht assoziierte Flüssigkeiten auf Grund der Gleichung (2), S. 40 von *van der Waals* und einer von *Avenarius*[2]) abgeleiteten Beziehung zwischen spezifischem Volumen v und der Temperatur eine Formel

$$\lg \sigma = - \mathfrak{m} v + \mathfrak{n}$$

ab. Hier sind $\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{n}$ Konstante, und zwar ist $\mathfrak{m}$ der kritischen Dichte ϱ_k proportional, während $\mathfrak{n}$ eine verwickeltere Funktion aus den in den Ausgangsgleichungen vorkommenden Konstanten ist. Man kann also aus dieser Gleichung für irgendeine beliebige Temperatur aus dem spezifischen Volumen die Oberflächenspannung berechnen.

Beim Suchen nach einer Beziehung zwischen der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung und der Zusammensetzung der Flüssigkeit hat sich, wie so oft, die *van der Waalssche* Theorie der übereinstimmenden Zustände bewährt und hat zu einer für eine große Anzahl Flüssigkeiten geltenden Regel geführt. Diese hatten schon *van der Waals*[3]) und *Kamerlingh Onnes*[4]) im wesentlichen erkannt. *Eötvös*[5]) gelangte zu einer scharf geprägten Formel, die dann zuerst von *Ramsay* und *Shields*[6]) eingehend geprüft wurde.

Man rechnet hierbei die Temperatur rückwärts von dem Punkte aus, wo die σ — t-Gerade die t-Achse schneidet, einem Punkte, der, wie oben S. 40 erwähnt, einige Grade unterhalb des kritischen Punktes liegt, und man vergleicht nicht die Oberflächenspannungen, d. h. die auf die Flächen-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 830 (1908).
[2]) Beiblätter **2**, 211 (1878).
[3]) Über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, S. 110.
[4]) Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **21**, (1881).
[5]) Wied. Ann. **27**, 448 (1886).
[6]) Loc. cit., S. 38.

einheit bezogenen freien Oberflächenenergien, sondern molare freie Oberflächenenergien miteinander. Die molare freie Oberflächenenergie ist das Produkt aus der Oberflächenspannung und derjenigen Oberfläche, die von einer, etwa aus der Dampfdichte bestimmten, molaren Menge der Flüssigkeit, als Kugel gedacht, entwickelt wird. Ist M das Molargewicht, v das spezifische Volumen, so ergibt sich die molare Oberfläche proportional $(M \cdot v)^{2/3}$. Setzt man also die molare Oberfläche und die in der erwähnten Weise berechnete Temperatur in Gleichung (1), S. 38 ein, so erhält man die Gleichung von *Eötvös* und *Ramsay* und *Shields*:

$$\mu = \sigma\,(M \cdot v)^{2/3} = k\,(\vartheta_0 - T - \tau). \qquad (3)$$

Hier ist k eine Konstante, die weitgehend von der Natur der Flüssigkeit unabhängig ist. τ ist der kleine Betrag (etwa 6°), den man von der kritischen Temperatur abziehen muß, um den Schnittpunkt der σ — t-Geraden mit der t-Achse zu erhalten. Es sei noch bemerkt, daß die Korrekturgröße τ nicht von *Eötvös*, sondern erst von *Ramsay* und *Shields* eingeführt wurde; *Eötvös* hat dagegen — wie man gleich sehen wird, mit gewissem Recht — diese Beziehung auf Flüssigkeiten bei übereinstimmenden Zuständen beschränkt sehen wollen.

Natürlich ist es, um k zu bestimmen, keineswegs nötig, daß man ϑ_0 und τ kennt. Man braucht nur das σ für zwei verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 zu messen, eliminiert ϑ_0 und τ und erhält das k aus der Gleichung

$$k = \frac{\mu_1 - \mu_2}{T_2 - T_1} = \frac{\sigma_1\,(Mv_1)^{2/3} - \sigma_2\,(Mv_2)^{2/3}}{T_2 - T_1}.$$

Wieweit die Regel gilt, zeigt Tabelle 8 auf der nächsten Seite.

Die *Eötvössche* Regel ist in den letzten Jahren von *Walden*[1]), *Dutoit* und *Mojoiu*[2]), *Getman*[3]), *Merry* und *Turner*[4]), *Morgan*[5]), *F. M. Jaeger*[6]) und anderen geprüft worden. Das Ergebnis dieser Untersuchungen läßt

---

[1]) Zeitschr .f. Elektrochemie **14**, 713 (1908); Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 129, 257 (1908); **66**, 385 (1909); **70**, 569 (1909); **75**, 555 (1910); Ion I, 402 (1909); *Walden* u. *Swinne* [Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 700 (1912); **82**, 271 (1913)].

[2]) Journ. d. chim. phys. **7**, 169 (1909).

[3]) Amer. Chem. Journ. **44**, 145 (1910).

[4]) Journ. Chem. Soc. **97**, 2074 (1910).

[5]) Loc. cit., S. 30; ferner *Morgan*, Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 129 (1912); *Morgan* u. *Thomssen*, ebendort **78**, 148 (1912); *M.* u. *Daghlian*, ebendort **78**, 169; *M.* u. *Schwartz*, ebendort **78**, 185; *M.* u. *Stone*, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1505 (1913); *M.* u. *Chazal*, ebendort **35**, 1821; *M.* u. *Kramer*, ebendort **35**, 1834; *Morgan*, ebendort **37**, 1461 (1915).

[6]) Loc. cit., S. 31.

Tabelle 8.

Regel von *Eötvös* und *Ramsay* und *Shields*.

Stoff	k	Beobachter
Stickstoff	2,00	*Baly* u. *Donnan*[1])
Sauerstoff.	1,92	»
Argon	2,02	»
Chlor	2,10	*Marchand*[2])
Kohlenoxyd	2,00	*Baly* u. *Donnan*[1])
Siliziumtetrachlorid .	2,03	*Ramsay* u. *Shields*[3])
Sulfurylchlorid . . .	2,16	»
Äthyläther	2,17	»
Tetrachlorkohlenstoff.	2,11	»
Schwefelkohlenstoff .	2,02	»
Benzol	2,10	»
Anilin	2,05	»
Nitrobenzol	2,23	»
Pyridin	2,23	»

sich folgendermaßen zusammenfassen: Für eine große Anzahl von Flüssigkeiten mit nicht zu großem Molargewicht, die man auch aus anderen Gründen als nicht assoziiert betrachtet, gilt die *Eötvössche* Beziehung; man kann bei ihnen also das Molargewicht nach der Gleichung

$$M = \frac{1}{v}\left\{\frac{k\,(\vartheta_0 - T - \tau)}{\sigma}\right\}^{3/2} \quad \text{bzw.} \quad M = \left\{\frac{k\,(T_2 - T_1)}{\sigma_1 v_1^{2/3} - \sigma_2 v_2^{2/3}}\right\}^{3/2}$$

berechnen. Als wahrscheinlichster Wert von k wird 2,12 angenommen. Viel kleinere k-Werte haben Wasser, die Alkohole[4]), die Fettsäuren[4]), die geschmolzenen Salze[5]) und Metalle[6]). Beim Wasser wächst das k noch bei der Annahme von Doppelmolekülen von 1,59 zwischen 3 und 40° auf 2,27 zwischen 150 und 210°[7]). Andere Stoffe, wie die geschmolzenen Salze z. B., haben viel niedrigere k-Werte (um 0,6), die aber gut konstant sind. Ob die Assoziation allein diese Abweichungen bedingt, oder welche

---

[1]) Loc. cit., S. 35.

[2]) Journ. d. chim. phys. **11**, 573 (1913).

[3]) Loc. cit., S. 38.

[4]) *Morgan* u. *McAfee*, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1275 (1911).

[5]) *F. M. Jaeger*, loc. cit., S. 31; *R. Lorenz, Liebmann* u. *Höchberg*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **94**, 301 (1916).

[6]) *Bottomley*, loc. cit., S. 37; *R. Lorenz* u. *Kaufler*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 3727 (1908).

[7]) *Eötvös*, Wied. Ann. **27**, 458 (1886).

anderen Einflüsse in Rechnung zu ziehen sind, wird auf S. 51 erörtert werden[1]).

Das k zeigt nun nicht bloß Abweichungen in dem Sinne, daß es bei vielen Stoffen zu klein ist. Aus den Untersuchungen von *Dutoit* und *Friderich*[2]), *Guye* und Fräulein *Homfray*[3]), *Turner* und *Merry*[4]) und *Walden*[5]) ergibt sich vielmehr, daß bei manchen Flüssigkeiten, die durchaus als normal anzusehen sind, ein regelmäßiges Ansteigen des k mit steigendem Molargewicht statthat. Es wurden bei hochmolekularen Stoffen wie Tripalmitin und Tristearin k-Werte über 5 erreicht. Eine Dissoziation ist völlig unwahrscheinlich; sie läßt sich auch mit keiner anderen Methode nachweisen. Es ist wohl einmal zu berücksichtigen, daß k nicht streng temperaturunabhängig ist. Man darf im Einklang mit der Auffassung von *Eötvös* die Flüssigkeiten nur in übereinstimmenden Zuständen vergleichen und zwar bei Temperaturen, die höher liegen als die Mitte zwischen absolutem Nullpunkt und kritischer Temperatur. Diese Bedingung ist für die hochmolekularen Stoffe mit ihren viel höheren kritischen Punkten bei den gewöhnlich benutzten, mittleren Temperaturen nicht erfüllt. Bei höheren Temperaturen nimmt in der Tat auch bei diesen das k ab und nähert sich dem gewöhnlichen Werte von etwa 2 (vgl. auch S. 51).

Will man diese Flüssigkeiten doch bei mittleren Temperaturen vergleichen, so muß man k als eine Funktion des Molargewichtes ansehen; nach *Walden* und *Swinne* ist es am zweckmäßigsten, k als lineare Funktion des Ausdrucks $\Sigma\sqrt{A}$

$$k = \mathfrak{p} + \mathfrak{q}\,\Sigma\sqrt{A}$$

anzusetzen. Hier ist A das Atomgewicht, $\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{q}$ sind Konstanten, und das Summieren ist über alle Elemente auszudehnen, die das Molekül aufbauen.

Man hat nun in mannigfacher Weise versucht, andere kolligative Beziehungen für die Oberflächenspannung aufzudecken, die womöglich für die nicht assoziierten Flüssigkeiten streng gelten, für die assoziierten

---

[1]) Unter den kristallinischen Flüssigkeiten gibt es solche, wie das p-Anisolazophenoläthylkarbonat, die eine normale Konstante haben, während sich andere, wie das p-Azetophenonazophenetol und das p-Azetophenonazophenoläthylkarbonat, als assoziiert erweisen (*E. Schaefer*, Untersuchungen über Dichte, Reibung und Kapillarität kristallinischer Flüssigkeiten. Diss., Halle 1911).

[2]) Arch. scienc. phys. et nat. **9**, 16 (1900).

[3]) Journ. d. chim. phys. **1**, 505 (1904).

[4]) Journ. Chem. Soc. London **97**, 2069 (1910).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 555 (1911).

regelmäßige Abweichungen zeigen. Meist knüpft man daran an, daß die freie Oberflächenenergie eng mit der inneren Verdampfungswärme zusammenhängt. Dies wird zunächst schon wahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß auch letztere beim kritischen Punkt Null wird. *Stefan*[1]) zeigte dann, daß man, von der *Laplace*schen Betrachtungsweise ausgehend, die Arbeit, die nötig ist, um ein Flüssigkeitsmolekül in die Oberfläche zu bringen, gleich der setzen kann, die erfordert wird, um es aus der Oberfläche in den Dampfraum zu bringen, eine Überlegung, gegen die sich allerdings Einwände erheben lassen. Man kann die erste Arbeit der molaren freien Oberflächenenergie, die letztere der molaren Verdampfungswärme gleichsetzen und erhält so eine Proportionalität zwischen beiden Größen. Berücksichtigt man, daß man für die molare Verdampfungswärme beim Siedepunkt $M\lambda_S$ eine kolligative Beziehung kennt, nämlich die *Troutonsche* Regel

$$\frac{M\lambda_S}{T_S} = \text{constans},$$

so begreift man, daß sich auf diesem Wege auch für die Oberflächenspannung kolligative Regelmäßigkeiten ableiten lassen, und zwar gleich für weitgehend übereinstimmende Temperaturen, nämlich für die Siedetemperaturen.

Es ist auch berücksichtigt worden, daß nach *Nernst* die *Troutonsche* Regel abgeändert werden muß, um bei niedrigen Temperaturen gültig zu bleiben[2]).

Kistiakowsky[3]), *Walden*[4]) und *Dutoit* und *Mojoiu*[5]) haben von diesen Gesichtspunkten aus Betrachtungen angestellt. Es kann als ein Erfolg der von ihnen abgeleiteten Gleichungen angesehen werden, daß sich eine Reihe hochmolekularer Stoffe nach ihnen als normal verhalten, für die die Formel von *Eötvös* zu große *k*-Werte ergibt. Der Verwendungsbereich derartiger Gleichungen bleibt aber dennoch notwendig beschränkt; vor allem ist ein Schluß auf die Assoziation nie bündig. Denn wenn mehr als eine Molekelart vorhanden ist, hat die Oberflächenschicht meist nicht die gleiche Zusammensetzung wie die Flüssigkeit in Masse (siehe S. 64), eine für die Oberflächenspannung geltende Gleichung sagt also ohne weiteres nichts über die Assoziation der Flüssigkeit selbst aus.

---

[1]) Wied. Ann. **29**, 655 (1886); siehe auch *Brandt*, Ann. d. Physik (4), **10**, 783 (1903) und *Kleeman*, Phil. Mag. (6), **21**, 83, 352 (1911); **22**, 566 (1911).

[2]) *Walden*, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 257 (1908).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 513 (1906).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 129 (1908).

[5]) Loc. cit., S. 44.

Einige thermodynamische Betrachtungen lassen nun erkennen, was eine Konstanz oder Nichtkonstanz des $\frac{d\sigma}{dT}$ bzw. $\frac{d\mu}{dT}$ eigentlich bedeutet. Schon auf S. 8 wurde erwähnt, daß der Ausdruck $\sigma \cdot \omega$ nicht die gesamte Energieänderung bei einer Oberflächenvergrößerung darstellt; es ist dies nur die dabei aufgewandte mechanische Arbeit, also die Änderung der freien Energie. Die Änderungen der Gesamtenergie und die der freien Energie sind ja bloß dann gleich, wenn letztere temperaturunabhängig ist. Dies ist hier keineswegs der Fall, da sich doch σ mit der Temperatur ändert. Der Zusammenhang zwischen der Änderung der Gesamtenergie U und der der freien Energie $A_\omega = \sigma \cdot \omega$ ergibt sich, wenn man die nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre für nicht isotherme Vorgänge gültige Gleichung

$$A - U = T\frac{dA}{dT}$$ [1]

anwendet und $A = \sigma \cdot \omega$ einsetzt.

Es ergibt sich

$$U_\omega = \sigma\omega - T\frac{d\sigma}{dT}\omega$$

und auf die Oberflächeneinheit gerechnet

$$u_w = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT}. \qquad (4)$$

Dies ist die auf die Oberflächeneinheit gerechnete gesamte Oberflächenenergie, während σ ja die auf die Oberflächeneinheit gerechnete freie Oberflächenenergie ist. In entsprechender Weise ist

$$\left(\sigma - T \cdot \frac{d\sigma}{dT}\right)(M \cdot v)^{2/3}$$

die molare gesamte Oberflächenenergie[2]) und

$$\mu = \sigma(M \cdot v)^{2/3}$$

die molare freie Oberflächenenergie.

---

[1]) Hier wie im folgenden wird der »egoistische« Standpunkt eingenommen, d. h., es werden Energie, Arbeit und Wärme, die einem System zugeführt werden, negativ, die von einem System abgeführt werden, positiv gerechnet. Es entspricht dies der Bezeichnungsweise, die *Haber* in seiner »Thermodynamik technischer Gasreaktionen« verwendet. *Nernst* rechnet in seiner »Theoretischen Chemie« Energie und Arbeit in demselben Sinne, die Wärme mit umgekehrtem Vorzeichen.

[2]) Man hat mehrfach versucht, diese gesamte Oberflächenenergie als charakteristische Größe zu verwenden. So leitete z. B. *Whittaker* [Proc. Roy. Soc. **81**, 21 (1908); siehe auch *Kleeman*, Phil. Mag. (6), **18**, 39, 491, 901 (1909);

Der Ausdruck $q_\omega = T \cdot \frac{d\sigma}{dT}$ hat den Charakter einer Wärmetönung. Er ist die auf die Oberflächeneinheit gerechnete latente Oberflächenwärme, wie man sie im Anschluß an die latente Wärme der Verdampfung und an die einer chemischen Reaktion bezeichnen kann. Da $\frac{d\sigma}{dT}$ negativ ist, hat auch q_ω ein negatives Vorzeichen. Aus Gleichung (4) folgt dann, daß, wenn Wärme entwickelt wird, auch Energie abgegeben wird, d. h. die Oberfläche verkleinert sich; bei einer Oberflächenvergrößerung muß also Abkühlung und Wärmeaufnahme erfolgen.

Aus Gleichung (4) läßt sich mit *Einstein*[1]) eine Beziehung zur spezifischen Wärme bei konstantem Volumen c_v ableiten; es ist

$$\frac{dc_v}{d\omega} = -T\frac{d^2\sigma}{dT^2}. \qquad (5)$$

Hat nun die $\sigma - T$-Kurve einen geradlinigen Verlauf, ist also $\frac{d\sigma}{dT} = \gamma$ = constans, so wird $\frac{d^2\sigma}{dT^2} = 0$ und damit $\frac{dc_v}{d\omega} = 0$, d. h., die spezifische Wärme der Flüssigkeit ist unabhängig von der Oberflächengröße, die Oberflächenschicht hat keine für sie charakteristische spezifische Wärme, sondern die gleiche wie die Flüssigkeit in Masse. Die Molekularbewegung ist demnach dort die gleiche wie im Innern der Flüssigkeit, die freie Oberflächenenergie ist durchaus statisch, nicht kinetisch. Bei dem auf S. 41 erörterten Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Dichte folgt, daß auch $\frac{d\mu}{dT}$ = constans, wenn $\frac{d\sigma}{dT}$ = constans. Also bedeutet die Konstanz des k in der *Eötvösschen* Formel, daß die Oberflächenschicht die gleiche spezifische Wärme hat wie die Flüssigkeit in Masse.

Mills und *Mc Rae*, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1162 (1910); *Bennett* und *Mitchell*, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 475 (1913)] eine Beziehung zwischen dieser Größe, der Verdampfungswärme und der absoluten Temperatur ab. *Swinne* (Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 461 (1912)] zeigt aber, daß, wenn die *van der Waalssche* Gleichung (2), S. 40, für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur gilt, und wenn es sich um Beziehungen handelt, die zwischen σ und anderen Größen bei übereinstimmenden Temperaturen bestehen, dieselben Beziehungen auch für die gesamte Oberflächenenergie $(\sigma - T \cdot \frac{d\sigma}{dT})$ gelten müssen. Bei übereinstimmenden Temperaturen ist, worauf schon in einem anderen Zusammenhang *Kleeman* [Phil. Mag. (6), **18**, 495 (1909)] aufmerksam gemacht hat, das Verhältnis $\frac{\sigma - T \cdot \frac{d\sigma}{dT}}{\sigma}$ konstant.

[1]) Ann. d. Physik (4), **4**, 513 (1901).

Ist aber die $\sigma - T$-Kurve gekrümmt, und $\frac{d\sigma}{dT}$ bzw. $\frac{d\mu}{dT}$ variabel, so ist die spezifische Wärme der Oberflächenschicht eine andere als die der Flüssigkeit in Masse. Dies kann auf einer Verschiebung des Assoziationsgleichgewichtes zwischen verschiedenen Molekelarten beruhen, vorausgesetzt, daß der Wert des k zu klein ist und mit wachsender Temperatur zunimmt. Allerdings sind Fälle bekannt, wie der der Essigsäure[1]), bei denen ein zu kleines k so gut wie konstant und eine Abnahme der Polymerisation mit steigender Temperatur dennoch bekannt ist. Hier besteht die Oberflächenschicht vielleicht im ganzen untersuchten Temperaturbereich so gut wie ausschließlich aus der einen Molekelart[2]).

Wenn das k dagegen variabel, aber zu groß ist (wie bei den hochmolekularen Stoffen, siehe S. 46), so kann nicht die Assoziation die Ursache der charakteristischen spezifischen Wärme der Oberflächenschicht sein. Haben aber die Moleküle des hochmolekularen Stoffes eine besondere Gestalt, sind sie etwa langgestreckt, wie man es bei manchen dieser Stoffe für nicht unwahrscheinlich halten möchte[3]), so könnten sehr wohl die molekularkinetischen Verhältnisse in der Oberflächenschicht andere sein als im Innern der Flüssigkeit. Denn das in der Oberfläche herrschende Dichtegefälle bedingt, daß die Zahl der aus dem Innern der Flüssigkeit erfolgenden Molekularstöße größer ist als die von der weniger dichten Dampfseite aus erfolgenden. Ein in der Oberfläche liegendes, langgestrecktes Molekül würde also nicht im Gleichgewicht sein, wenn es mit seiner Längsachse in der Oberflächenebene liegt, es müßte sich senkrecht zu dieser Ebene zu stellen suchen. Bei Flüssigkeiten mit langgestreckten Molekülen müßte man also damit rechnen, daß diese in der Oberflächenschicht eine bevorzugte Stellung haben, nämlich mit ihrer Längsachse senkrecht zur Oberflächenebene stehen. Bei Flüssigkeiten mit scheibenförmigen Molekülen müßten sich diese in der Oberflächenebene mit der Scheibenfläche senkrecht zur Oberfläche stellen. So würde notwendig die Oberflächenenergie auch einen kinetischen Anteil haben, die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Oberflächengröße und die Veränderlichkeit des k würden verständlich[4]).

[1]) *Eötvös*, Wied. Ann. **27**, 459 (1886).

[2]) Siehe *F. M. Jaeger*, Koninkl. Akad. v. Wetensch. **17**, 419 (1914).

[3]) Siehe die später (S. 432) zu erörternden Untersuchungen von *Langmuir*, der zuerst aus kapillarchemischen Gründen auf eine langgestreckte Form solcher Moleküle schloß.

[4]) Zu einer anderen Erklärung des zu großen k gelangen *Born* und *Courant* [Physik. Zeitschr. **14**, 731 (1913); siehe auch *Madelung* [Physik. Zeitschr. **14**, 729 (1913)]. Sie übertragen auf die Schwingungen der Moleküle in der Ober-

Ob sich der bei den geschmolzenen Salzen und Metallen beobachtete Fall — zu kleines, aber konstantes k — ähnlich erklärt wie der obenerwähnte der Essigsäure, erscheint fraglich. Bei Flüssigkeiten von so völlig anderem Gepräge — es handelt sich durchweg um Stoffe mit hoher elektrischer Leitfähigkeit — weiß man von vornherein nicht, ob die Grundlage der *Eötvösschen* Formel, das Gesetz der übereinstimmenden Zustände, anwendbar ist.

— Über deren Verhalten wird wohl erst eine kinetische Theorie der Flüssigkeiten Aufschluß geben können. Bekanntlich kann man sich von einer Flüssigkeit in dieser Hinsicht eine weniger klare Vorstellung machen, als von den zwei Grenzfällen eines verdünnten Gases und einer bestimmten Gruppe von kristallinisch-festen Stoffen. Es mag an dieser Stelle einiges hierüber gesagt sein, zumal da es auch für andere Fragen wichtig ist.

Für verdünnte Gase hat die Erfahrung die kinetische Gastheorie weitgehend bestätigt. Ein Gas besteht also aus kleinsten Teilchen, die, in lebhafter Bewegung befindlich, elastisch aufeinander stoßen. Bei Gasen wie den Edelgasen und Metalldämpfen sind die kleinsten Teilchen Atome, bei den übrigen Moleküle, die zwei oder mehr Atome enthalten. Die Atome bauen sich nach der Theorie von *Rutherford* und *Bohr* aus positiven, äußerst kleinen Kernen auf (Radius etwa $2 \cdot 10^{-13}$ cm), die von Elektronen in kreisförmigen oder elliptischen Bahnen umkreist werden, und zwar ist die Zahl

---

flächenschicht der Flüssigkeit Betrachtungen, wie sie zuerst *Debye* [Ann. d. Physik (4), **39**, 789 (1912)] auf die Schwingungen der Moleküle fester Körper angewandt hat. Sie sehen diese Schwingungen als elastisch an, und demgemäß geht die Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit als wichtige Größe in ihre Überlegungen ein. *Born* und *Courant* gelangen so zu einer Formel, die das *Eötvössche* Gesetz als besonderen Fall in sich schließt. Der dem k in der *Eötvösschen* Formel entsprechende Ausdruck, eine Funktion der in der Flüssigkeit herrschenden Schallgeschwindigkeit, nimmt unter bestimmten Voraussetzungen einen Zahlenwert an, der dem k sehr nahe liegt. Die zu großen Werte des k für Stoffe mit großem Molargewicht würden sich dadurch erklären lassen, daß diese großen Moleküle nicht bloß als Ganze schwingen, sondern daß auch im Molekül vorhandene Atomgruppen bestimmte Schwingungsfreiheiten haben (siehe auch *Nernst*, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 298, Über die Notwendigkeit, bei der Ableitung des Zusammenhangs zwischen freier Oberflächenenergie und Verdampfungswärme molekularkinetische Einflüsse zu berücksichtigen). Es sei hier auch auf die *Debyesche* Theorie der Oberflächenspannung und ihrer Temperaturabhängigkeit hingewiesen, zu der er unter der Annahme gelangt, daß sich die *van der Waalssche* Anziehung auf elektrische Kräfte zurückführen läßt [Physik. Zeitschr. **21**, 178 (1920); vgl. auch S. 174].

der Elektronen so groß, daß sie gerade die positive Ladung des Kerns neutralisieren[1]). Die Zahl der Elektronen, und damit die Ladung des Kerns, ist gleich der Atomzahl des Elements; so hat Wasserstoff mit der Atomzahl 1 einen Kern von der Ladung 1, der von einem Elektron umkreist wird, Helium mit der Atomzahl 2 einen Kern mit der Ladung 2, der von zwei Elektronen umkreist wird, usf. Die Bahnen, in denen die Elektronen sich bewegen, sind durch die von *Bohr* auf den Atombau übertragenen Quantengleichungen bestimmt. Sie werden daher als Quantenbahnen bezeichnet. Durch diese ist nun nicht bloß — wenn man das Wasserstoffatom als Beispiel nimmt — für das eine Elektron eine Quantenbahn im kleinstmöglichen Abstand vom Kern festgelegt, sondern das Atom kann in energiereicheren Formen bestehen, in denen das Elektron nicht in dieser einquantigen Bahn kreist, sondern in einer zwei-, drei- oder höherquantigen. Die Energie, die frei wird, wenn das Elektron aus einer höherquantigen Bahn in eine niedrigerquantige fällt, wird als Licht ausgesandt; und es hat ja das *Bohrsche* Atommodell deshalb eine so durchschlagende Bedeutung gewonnen, weil man in dieser Weise viele Spektren zahlenmäßig hat deuten können. Von den so gekennzeichneten Atomformen verschiedenen Energiegehalts muß man die stetigen Veränderungen unterscheiden, die die Quantenbahnen eines Atoms durch ein äußeres elektrisches Feld auf Grund des Starkeffekts erfahren; das Atom geht auch dabei in eine weniger stabile Form über. Da jedes Atom in seiner Umgebung ein elektrisches Feld bedingt, so genügt allein die stärkere Verdichtung des einatomigen Gases, um diese stetige Veränderung der Quantenbahnen hervorzurufen.

Im zweiatomigen Molekül sind die Atome derart miteinander verbunden, daß die Kerne beider Atome durch die statischen Kräfte zusammengehalten werden, die von den auf geänderten Quantenbahnen sich bewegenden Elektronen ausgeübt werden. Es ist bisher noch nicht gelungen, selbst das einfachste Gasmolekül, das des Wasserstoffs, aus den Atomen so aufzubauen, daß die Eigenschaften des gasförmigen Wasserstoffs völlig richtig wiedergegeben werden. Daraus lassen sich die Schwierigkeiten ermessen, die für andere Stoffe und für Moleküle mit einer größeren Zahl von Atomen bestehen. Nur bei verdünnten Gasen und nicht zu hohen Temperaturen sind nahezu alle Moleküle des Gases in der stabilsten Form vorhanden. Bei höheren Drucken und Temperaturen werden infolge des elektrischen Feldes zwischen den dichter zusammengedrängten Molekülen wie infolge

[1]) Als zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes siehe *Sommerfeld*, Atombau und Spektrallinien. Braunschweig 1919.

der Zusammenstöße immer mehr von ihnen in einer weniger stabilen Form vorhanden sein; man hat eben mit denselben Veränderungen der Quantenbahnen zu rechnen, wie sie bei den Atomen gerade erörtert wurden.

Da eine Flüssigkeit immer einem verdichteten Gas entspricht, so wird man in ihr jedenfalls weniger stabile Moleküle in merklicher Menge annehmen, und dies macht es erklärlich — da die instabileren Moleküle auch reaktionsfähiger sind als die stabilen —, daß eine Reaktion in einer Flüssigkeit vielfach lebhafter vor sich geht als in ihrem Dampf. Dies wird in besonderem Maße von solchen Flüssigkeiten gelten, in denen starke elektrische Felder vorhanden sind, d. h. in Flüssigkeiten mit großer Dielektrizitätskonstante.

Ja, es läßt sich die Frage aufwerfen: Wie weit wird überhaupt in einer Flüssigkeit der Molekülverband aufrecht erhalten? Tritt etwa ein lebhafter Austausch der Atome von Molekül zu Molekül ein? Diese Frage liegt nahe, wenn man den flüssigen Zustand mit dem festen vergleicht. Wie erwähnt, hat die kinetische Theorie außer dem Zustande eines verdünnten Gases noch weitgehend den Zustand einer Gruppe von festen kristallinischen Stoffen aufgeklärt, die man als heteropolar bezeichnet. Es gehören dazu Stoffe wie die Salze, Oxyde u. dgl., bei denen man leicht Atome bzw. Atomgruppen von elektrisch gegensätzlichem Verhalten unterscheiden kann. Ein Natriumchloridkristall kann als Urbild eines festen heteropolaren Stoffes gelten. Homöopolar ist dagegen z. B. der Diamant, bei dem zunächst eine derartige Unterscheidung nicht möglich ist. Man hat nun den Zustand und die Eigenschaften des festen Natriumchlorids weitgehend wiedergeben können auf Grund der Anschauung, daß Natrium- und Chloratome abwechselnd die Punkte eines kubischen Raumgitters besetzt halten und in diesen Punkten Schwingungen vollführen. Der Molekülverband ist also gelöst, ein Chloratom ist nicht bloß mit einem Natriumatom verbunden, sondern sechs Natriumatome stehen ihm gleich nahe; beeinflußt wird es von sämtlichen Atomen des NaCl-Kristalls, so daß man, wenn man will, den ganzen Kristall als Molekül ansehen kann. Wieweit bei homöopolaren Stoffen das Verhalten ähnlich ist, steht noch dahin.

Man könnte also versucht sein, auch für Flüssigkeiten anzunehmen, daß der Molekülverband gelöst sei, und daß die Atome in einem fort alte Verbindungen lösen und neue eingehen[1]). Für die geschmolzenen Salze ist diese Auffassung wohl auch die wahrscheinlichere. Bei Flüssigkeiten

[1]) *Langmuir* [Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1857 (1917)] bevorzugt diese Auffassung für den flüssigen Zustand im allgemeinen.

dagegen, wie etwa den Kohlenwasserstoffen u. dgl., wird man doch eher annehmen, daß, wie im Gaszustand, der Molekülverband weitgehend gewahrt bleibt. Flüssigkeiten, wie das Wasser, stehen zwischen beiden. Zum Unterschied von den Gasen wird man den Molekülen aller Flüssigkeiten, auch denen der flüssigen Kohlenwasserstoffe, polare Eigenschaften zuschreiben, sie also als Dipole auffassen, und dies um so mehr, je größer die Dielektrizitätskonstante ist. Das Wasser nimmt infolge seiner großen Dielektrizitätskonstante von etwa 80 gegenüber den meisten Flüssigkeiten eine ausgezeichnete Stellung ein.

Daß die geschmolzenen Salze bezüglich der Regel von *Eötvös* in besonderer Weise hervorstechen, hängt also wohl damit zusammen, daß bei ihnen als stark leitenden Flüssigkeiten im Gegensatz zu den anderen, meist viel schwächer leitenden Flüssigkeiten, der Molekularverband in starkem Maße gelöst ist. —

Aus Gleichung (4) folgt ferner, wenn man sie nach T differenziert und nur einen geradlinigen Teil der $\sigma - T$-Kurve berücksichtigt,

$$\frac{du_\omega}{dT} = \frac{d(\sigma - q_\omega)}{dT} = -T\frac{d^2\sigma}{dT^2} = 0, \qquad (6)$$

d. h. die gesamte Oberflächenenergie ist von der Temperatur unabhängig. In der Nähe des kritischen Punktes, wo die $\sigma - T$-Kurve nicht mehr geradlinig verläuft, muß man in jedem Fall mit einer besonderen Wärmekapazität der Oberfläche und einer Abhängigkeit der gesamten Oberflächenenergie von der Temperatur rechnen. Eine Prüfung der letzterwähnten Beziehung durch *Whittaker*, die im wesentlichen von *Bennett* und *Mitchell*[1]) bestätigt wurde, ließ aber schon in einer ziemlich beträchtlichen Entfernung vom kritischen Punkt Abweichungen von der Formel (6) erkennen.

Bedenkt man, daß nach dem *Nernstschen* Wärmesatz

$$\frac{dU}{dT}_{\lim T=0} = \frac{dA}{dT}_{\lim T=0} = 0$$

ist, so folgt aus Gleichung (6) für die Nähe des absoluten Nullpunktes

$$\sigma = q_\omega \quad \text{und} \quad \frac{d\sigma}{dT} = \frac{dq_\omega}{dT} = 0.$$

Der Gesamtverlauf der $\sigma - T$-Kurve entspricht also der in Fig. 9 dargestellten[2]): Zunächst vom Punkt $T = 0$ aus ein Stück parallel zur

[1]) Loc. cit., S. 49.

[2]) *Nernst*, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. S. 176. Halle a. d. S., W. Knapp, 1918.

T-Achse, dann ein meist geradlinig abnehmendes Stück, und schließlich ein asymptotisches Einmünden beim kritischen Punkt.

Die hier erörterten thermodynamischen Betrachtungen wurden zuerst von *W. Thomson*[1]) angestellt, dann nach verschiedenen Richtungen hin, zum Teil unabhängig voneinander, von *van der Waals*[2]), *Cantor*[3]), *Pellat*[4]), *Einstein*[5]), *Parks*[6]) und anderen[7]) erweitert.

Bei den bisher behandelten Zusammenhängen zwischen Oberflächenspannung, Temperatur und chemischer Zusammensetzung ergaben sich namentlich kolligative Beziehungen. In den betreffenden Gleichungen

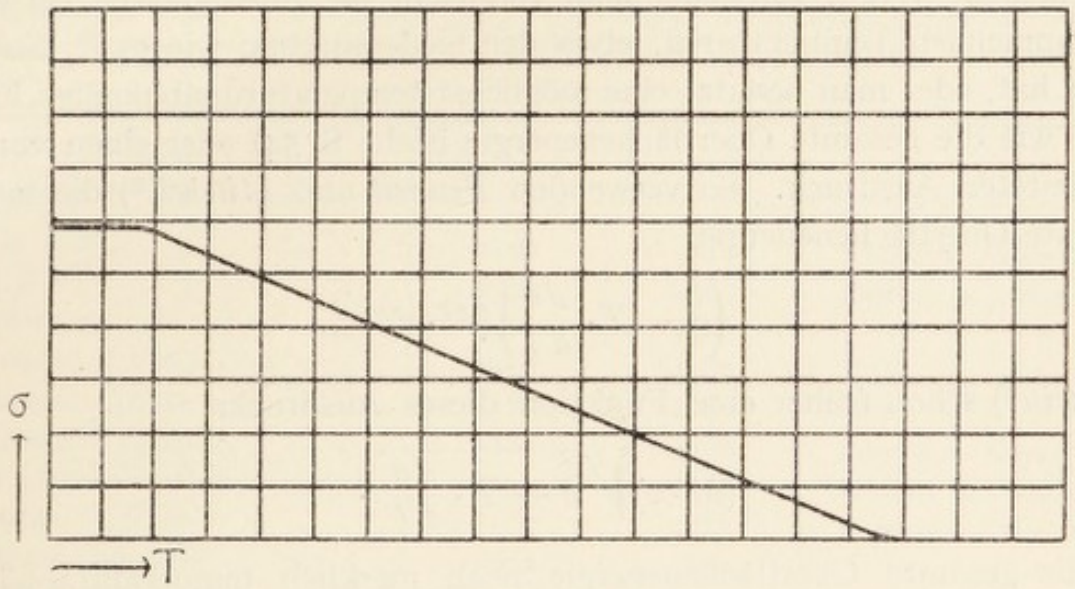


Fig. 9.
σ-T-Kurve.

findet sich neben einem Ausdruck, der die Oberflächenspannung enthält, einer, in dem die kritische Temperatur oder die absolute Siedetemperatur vorkommt. Will man nun Beziehungen aufsuchen zwischen der Oberflächenspannung einer Verbindung und ihrer chemischen Zusammensetzung allein, unter vergleichbaren Bedingungen, wie es besonders für die große Zahl der organischen Verbindungen naheliegt, so folgt aus den bisherigen Ergebnissen: Es muß offenbar die Oberflächenspannung in dieser Hinsicht

[1]) Phil. Mag. (4), **17**, 61 (1859).
[2]) Loc. cit., S. 16.
[3]) Loc. cit., S. 31.
[4]) Compt. rend. **118**, 1193 (1894).
[5]) Loc. cit., S. 49.
[6]) Phil. Mag. (6), **4**, 240 (1902).
[7]) Siehe auch die kritische Erörterung von *Bakker* [Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 684 (1910)].

ähnlichen Gesetzmäßigkeiten gehorchen wie die kritische Temperatur bzw. die absolute Siedetemperatur. Denn sonst wäre es unmöglich, daß in einer Gleichung, die beide enthält, sich das Spezifische weghebt und nur das Kolligative übrigbleibt. Da die Abhängigkeit der kritischen Temperatur bzw. der absoluten Siedetemperatur einer Verbindung von ihrer Zusammensetzung einen additiven Charakter hat, mit deutlich konstitutivem Einschlag, so ist ein gleiches für die Oberflächenspannung zu erwarten.

Es fragt sich zunächst, welche Funktion der Oberflächenspannung soll man benutzen, um die Unsicherheit zu vermeiden, die durch die Veränderlichkeit des σ mit der Temperatur bedingt ist. Hierzu bieten sich verschiedene Wege: Entweder man vergleicht die Flüssigkeiten bei übereinstimmenden Temperaturen, etwa den Siedepunkten, wie es *R. Schiff*[1]) getan hat, oder man benutzt eine möglichst temperaturunabhängige Funktion, wie die gesamte Oberflächenenergie (siehe S. 54) oder einen von ihr abgeleiteten Ausdruck. So verwenden *Bennett* und *Mitchell*[2]) die molare gesamte Oberflächenenergie

$$\left(\sigma - T \cdot \frac{d\sigma}{dT}\right)(M \cdot v)^{2/3},$$

Einstein[3]) schon früher eine Funktion dieses Ausdrucks

$$(M \cdot v)\sqrt{\sigma - T \cdot \frac{d\sigma}{dT}}.$$

Da die gesamte Oberflächenenergie noch merklich temperaturabhängig ist (siehe S. 54), so bevorzugt *Kleeman*[4]) eine Größe, in der die Abhängigkeit der gesamten Oberflächenenergie von der Temperatur berücksichtigt wird.

Nur um einen Überblick über das Verhalten der Oberflächenspannung zu geben, nicht um die benutzte Funktion den anderen gegenüber besonders zu empfehlen, seien kurz die Ergebnisse von *Bennett* und *Mitchell*[2]) besprochen. Die von ihnen benutzte molare gesamte Oberflächenenergie

$$U_\omega = \left(\sigma - T \cdot \frac{d\sigma}{dT}\right)(M \cdot v)^{2/3}$$

kann bloß bei den nicht assoziierten Flüssigkeiten als charakteristische Funktion verwandt werden, da sie nur bei diesen genügend temperaturunabhängig ist; bei assozierten Flüssigkeiten wie den Alkoholen, Fett-

---

[1]) Lieb. Ann. **223**, 47 (1884); Mem. d. R. Accad. d. Lincei (3), **19**, 64 (1884).
[2]) Loc. cit., S. 49.
[3]) Loc. cit., S. 49.
[4]) Phil. Mag. (6), **18**, 491, 901 (1909); siehe auch *Walden*, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 385 (1909); *Walden* u. *Swinne*, ebendort **79**, 700 (1912).

säuren und anderen steigt U_ω im allgemeinen stark mit steigender Temperatur. Das U_ω einer Verbindung läßt sich weitgehend additiv aus Atomwerten berechnen. Ein konstitutiver Einschlag ist sehr ausgesprochen: Man muß die Doppelbindung berücksichtigen, den Äthersauerstoff vom Karbonylsauerstoff unterscheiden usw. Wie weit die Übereinstimmung geht, zeigt folgender Auszug aus der Tabelle von *Bennett* und *Mitchell*.

Tabelle 9.

Stöchiometrisches Verhalten der molaren gesamten Oberflächenenergie.

$H = 310$ $C = -537$ } $CH_2 = 83$	N (Amine usw.) $= 0$	$Cl = 465$	Hexamethylenringschluß	$= 740$
	$CN = 550$	$Br = 600$	Pentamethylenringschluß	$= 717$
O (Äther usw.) $= 160$	$CNS = 870$	$J = 805$	Trimethylenringschluß	$= 671$
O (Ketone) $= 780$	$NCS = 945$	$NOH = 820$	Doppelbindung	$= 654$
		$NO_2 = 700$	C_6H_5	$= 996$

Stoff	U_ω (beob.)	U_ω (berech.)	Beobachter
n-Hexan C_6H_{14}	1190	1118	*Dutoit* u. *Friderich*[1])
Toluol C_7H_8	1350	1383	*Ramsay* u. *Aston*[2])
m-Xylol C_8H_{10}	1465	1466	» »
Äthylformiat $C_3H_6O_2$	1140	1189	» »
Methylazetat $C_3H_6O_2$	1170	1189	» »
Methylbenzoat $C_8H_8O_2$	1780	1786	*Renard* u. *Guye*[3])
Hydrozimtsäurepropylester $C_{12}H_{16}O_2$	2090	2118	*Walden* u. *Swinne*[4])
Diäthyläther $C_4H_{10}O$	1105	1112	*Ramsay* u. *Shields*[5])
Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$	1690	1690	» »
Azeton C_3H_6O	1050	1029	» »
Chloroform $CHCl_3$	1205	1168	*Ramsay* u. *Aston*[2])
Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 . . .	1295	1323	*Ramsay* u. *Shields*[5])

Schiff, *Einstein* und *Kleeman* gelangen mit ihren andersartigen Funktionen zu ähnlichen Ergebnissen.

Was die anorganischen Flüssigkeiten betrifft, so sind die σ-Werte der einfachsten Verbindungen wie H_2O, SO_2 usw. durchaus charakteristisch und lassen sich nicht leicht mit Eigenschaften der sie zusammensetzenden Elemente verknüpfen; eine Eigentümlichkeit, die ja für die einfachsten Verbindungen allgemein gilt.

Bei den geschmolzenen Salzen ist eine gewisse additive Abhängigkeit von den sie aufbauenden Radikalen unverkennbar. Man ersieht dies aus Tab. 10, in der auf Grund der Messungen von *F. M. Jaeger*[6]) für eine größere Zahl von Salzen die σ-Werte bei 1000° berechnet sind.

[1]) Loc. cit., S. 38. [2]) Loc. cit., S. 36. [3]) Loc. cit., S. 39.
[4]) Loc. cit., S. 44. [5]) Loc. cit., S. 38. [6]) Loc. cit., S. 31.

Tabelle 10.
Oberflächenspannung der Alkalisalze bei 1000°.

	F	SO_4	Cl	Br	NO_3	J
Li . . .	237	215	110	—	74,7	—
Na . . .	200,5	188	100	88,7	77,4	70,2
K . . .	132	149,5	81,2	70,2	63,3	57,9
Rb . . .	107,5	140	74,2	69,3	57,2	56,4
Cs . . .	83,5	114	64,6	60,3	43,2	52,7

Bemerkenswert sind die Reihen

$$F > SO_4 > Cl > Br > NO_3 > J$$

und

$$Li > Na > K > Rb > Cs,$$

die einem, wie später erörtert (siehe S. 80), bei den verschiedensten Erscheinungen wieder begegnen. Die *CNS*-Gruppe schließt sich mit kleinen σ-Werten an die Jodide an, wie sich aus Tab. 4 abschätzen läßt. Die Werte für die Erdalkali-, Erd- und Schwermetalle liegen meist höher als die für Lithium.

Es ist nicht zu bezweifeln, daß sich die Elemente bezüglich ihrer Oberflächenspannung in eine periodische Reihe ordnen lassen. Ausgedehntere Messungen in dieser Richtung liegen nicht vor, aber für die Kompressibilität, die ja der Oberflächenspannung antibat ist (siehe S. 59), hat *Th. W. Richards*[1]) eine derartige Gesetzmäßigkeit nachgewiesen.

Die Beziehung der Oberflächenspannung zum Binnendruck, zur Kompressibilität und verwandten Größen.

Sucht man nach Beziehungen der Oberflächenspannung zu anderen Eigenschaften einer Flüssigkeit bei gegebener Temperatur, so kann man sich von dem oben ausgesprochenen Gedanken leiten lassen, daß die Oberflächenspannung eng mit dem Binnendruck verknüpft ist. Nach Betrachtungen von *Walden*[2]), die zum Teil von dem früher (S. 47) erwähnten Gedanken *Stefans* ausgehen, kann man bei nicht assoziierten Flüssigkeiten die Werte des Binnendrucks beim Siedepunkt in Atmosphären berechnen, wenn man die Oberflächenspannung beim Siedepunkt mit dem Proportionalitätsfaktor 75 multipliziert.

Da der Binnendruck nach *van der Waals* bei übereinstimmenden Zuständen dem kritischen Druck proportional ist, so folgt daraus ein

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 519 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 385 (1909).

Parallelismus der Oberflächenspannung in übereinstimmenden Zuständen (z. B. beim Siedepunkt) mit dem kritischen Druck; nach *Walden* erhält man den kritischen Druck aus der Oberflächenspannung beim Siedepunkt durch Multiplikation mit 2,22[1]).

Bemerkenswert ist die Antibasie zwischen Oberflächenspannung und Kompressibilität. Sie wird besonders einleuchtend, wenn man von einer Betrachtungsweise *Tammanns*[2]) ausgeht. Man kann danach die Wirkungen des äußeren Druckes ohne weiteres denen des Binnendrucks gleichsetzen, eine Flüssigkeit mit größerem Binnendruck und somit größerer Oberflächenspannung hat danach Eigenschaften, als wenn sie von außen stark komprimiert würde. Nun nimmt die Kompressibilität mit steigendem äußeren Druck ab; nach *Tammann* muß sie also auch mit steigendem Binnendruck abnehmen, d. h. sie muß von Flüssigkeit zu Flüssigkeit um so kleiner sein, je größer der Binnendruck, je größer also auch die Oberflächenspannung. So ergibt sich die Antibasie von Kompressibilität und Oberflächenspannung.

Wieweit sie vorhanden ist, zeigt Tabelle 11 auf Seite 60; in ihr ist der Kompressibilitätskoeffizient $\beta \cdot 10^6$ für den Druck von einer Atmosphäre mit der Oberflächenspannung verglichen. Die Temperatur ist 25°, bis auf den Fall des Quecksilbers, Wassers und Glyzerins. Beim ersten ist sie 0°, bei den beiden letzteren 20°.

Bildet man das Produkt $\sigma \cdot \beta \cdot 10^6$, so ist es zwar nicht konstant, aber bei allen von angenähert gleicher Größenordnung. Besonders Wasser und die hydroxylhaltigen Stoffe wie Glyzerin und andere weichen stark ab, ein Zeichen, daß man hier wie immer die Assoziation noch besonders zu berücksichtigen hat. *Th. W. Richards* und *Mathews*[3]) haben eine Beziehung $\beta \cdot \sigma^{3/4}$ = constans aufgestellt, die bei einer Reihe normaler organischer Flüssigkeiten befriedigend stimmt; allerdings ist der Bereich, innerhalb dessen sich die berücksichtigten Werte von σ ändern, klein (zwischen 20 und 40 dyn/cm).

---

[1]) Eine strenge Proportionalität wäre nur dann vorhanden, wenn der Radius der Wirkungssphäre für alle Stoffe gleich groß wäre. Da er dies nicht ist, sondern vielmehr der Molekülgröße proportional (vgl. S. 421), so kann die einfache Beziehung zwischen Oberflächenspannung und kritischem Druck nur gelten, wenn die Moleküle der verglichenen Flüssigkeiten nicht zu verschieden groß sind (siehe *van der Waals*, Kontinuität des gasförm. u. flüss. Zustandes. Leipzig 1881. S. 166).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 676 (1893); **13**, 174 u. 543 (1894); **14**, 163 u. 433 (1896); **16**, 91, 139 u. 659 (1895); **17**, 620 u. 725 (1895); **21**, 529 u. 537 (1895).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 449 (1908).

Tabelle 11.

Oberflächenspannung und Kompressibilitätskoeffizient (bei 25°).

Stoff	σ [1]	$\beta \cdot 10^6$	Bemerkungen
Quecksilber	440	3,83 [2]	$t = 0°$
Wasser	72,7	48 [3]	$t = 20°$
Äthylalkohol . . .	21,6	105 [4]	—
Glyzerin	65	25 [5]	$t = 20°$
Äthyläther	15,9	190 [4]	—
Azeton	23,3 [4]	121 [4]	—
Essigsäure	23,0	88 [4]	—
Chloroform	26,8 [4]	103 [4]	—
Schwefelkohlenstoff .	32,7	90 [4]	—
Benzol.	28,3	92 [4]	—
Anilin	43,2	46 [4]	—
Nitrobenzol	41,2	49 [4]	—

Auf den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Kompressibilität haben auch *van der Waals*[6]), *Röntgen* und *Schneider*[7]), *Einstein*[8]) und andere hingewiesen.

Die Kompressibilität steht nun, wie namentlich *Geffcken*[9]) und *Ritzel*[4]) gezeigt haben, in enger Beziehung zu der Fähigkeit einer Flüssigkeit, schwerlösliche Stoffe zu lösen. Man kann bekanntlich bei solchen Stoffen wie den indifferenten Gasen (den Edelgasen, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und anderen) von einer bestimmten Lösefähigkeit der Flüssigkeit sprechen. Unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes ordnen sich die Flüssigkeiten bezüglich der Löslichkeiten in die gleiche Reihenfolge. Da diese Lösefähigkeit und die Kompressibilität einander durchaus parallel gehen, so ist es nicht verwunderlich, daß die Lösefähigkeit der Oberflächenspannung antibat ist, worauf *Skirrow*[10]) und *Christoff*[11]) aufmerksam gemacht haben.

---

[1]) Meist nach Tab. 6.

[2]) *Th. W. Richards*, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 171 (1908).

[3]) *Amagat*, Ann. d. Chim. et d. Phys. (6), **29**, 68 u. 505 (1893).

[4]) *Ritzel*, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 319 (1904).

[5]) *Quincke*, Wied. Ann. **19**, 401 (1883).

[6]) Über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881.

[7]) Wied. Ann. **29**, 165 (1886).

[8]) Loc. cit., S. 49.

[9]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 257 (1904).

[10]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 139 (1902).

[11]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 321 (1905) u. **55**, 622 (1906).

Walden[1]) hat sich dann vor allem noch weiter bemüht, die Beziehungen zwischen der Oberflächenspannung und dem Binnendruck, allgemeiner den Größen *a* und *b* der *van der Waalsschen* Gleichung, enger zu gestalten. Letzterer hat ferner auf Grund der Gleichung von *Clausius-Mosotti* die Dielektrizitätskonstante mit der Oberflächenspannung verknüpft; sie laufen meist einander symbat.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die Oberflächenspannung ist dem Binnendruck, dem kritischen Druck, der Verdampfungswärme symbat, der Kompressibilität, der Lösefähigkeit antibat.

Oberflächenkrümmung und Dampfdruck.

Eine für kolloiddisperse Systeme wichtige Beziehung besteht zwischen der Oberflächenspannung und dem Dampfdruck gekrümmter Flüssigkeitsoberflächen. Kleine, also stärker gekrümmte Tropfen, haben einen höheren Dampfdruck als große. Dies leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß sie kein stabiles System darstellen, sondern bestrebt sein müssen, ihre Oberflächen zu verkleinern, indem sie sich zu einem einzigen großen Tropfen vereinigen. Bei unmittelbarer Berührung fließen sie zusammen; berühren sie sich nicht, so muß sich die Vereinigung durch Verdampfen vollziehen. Es ist wohl bekannt, daß, wenn man in einem Gefäß einen Flüssigkeitsbeschlag erzeugt, es dann luftleer macht und zuschmilzt, die Tröpfchen sich nach längerer Zeit zu einem großen Tropfen vereinigen. Allerdings sind derartige Versuche bisher kaum so temperaturkonstant ausgeführt worden, daß nicht auch die Möglichkeit einer Destillation von einer wärmeren zu einer kälteren Stelle vorlag.

Die thermodynamische Beziehung zwischen Dampfdruck und Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche wurde zuerst von *W. Thomson*[2]) abgeleitet.

Zwei kugelförmige Tropfen einer Flüssigkeit von der Dichte ϱ_f haben die Halbmesser r_1 und r_2, die Gewichte w_1 und w_2, die Dampfdrucke p_1 und p_2. Wenn man die Menge dw vom ersten Tropfen zum zweiten überträgt, so wird beim ersten Oberflächenarbeit gewonnen, beim zweiten wird sie aufgewandt. Die Arbeiten sind $\sigma \cdot d\omega_1$ und $\sigma \cdot d\omega_2$, die getane Oberflächenarbeit $\sigma (d\omega_1 - d\omega_2)$. Die Werte von $d\omega_1$ und $d\omega_2$ hängen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 385 (1909).

[2]) Phil. Mag. (4), **42**, 448 (1881); siehe auch *R. v. Helmholtz*, Wied. Ann. **27**, 508 (1886), an dessen Ableitung die Darstellung sich anschließt.

davon ab, wie stark sich die Oberflächengröße mit einer Änderung der Tropfengröße ändert; es ist also

$$d\omega_1 = \frac{\partial \omega_1}{\partial w_1} dw \quad \text{und} \quad d\omega_2 = \frac{\partial \omega_2}{\partial w_2} \cdot dw.$$

Setzt man ω_1, ω_2, w_1 und w_2 als Funktionen von r_1 und r_2 ein, so ergibt sich für die Oberflächenarbeit:

$$\frac{2\sigma}{\varrho_f}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) dw.$$

Um den Kreisprozeß zu schließen, ist die Menge dw vom zweiten zum ersten Tropfen zurück zu destillieren. Diese Destillationsarbeit beträgt

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p_2}{p_1} dw,$$

wo M das Molargewicht des Dampfes ist.

Da der Kreisprozeß isotherm ist, muß die Summe der beiden Arbeiten Null sein; es ergibt sich so

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma}{\varrho_f}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right). \tag{1}$$

Der Ausdruck ist positiv, wenn $r_2 < r_1$; dann ist $p_2 > p_1$: Der kleinere Tropfen hat also den größeren Dampfdruck.

Die Formel vereinfacht sich, wenn man nicht zwei Tropfen, sondern einen Tropfen mit einer Flüssigkeit von ebener Oberfläche vergleicht; es wird dann $r_1 = \infty$ und $p_1 = p$, dem gewöhnlichen Dampfdruck der Flüssigkeit. So ergibt sich

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p_2}{p} = \frac{2\sigma}{\varrho_f r_2}. \tag{2}$$

Setzt man für p_2 und r_2 einfach p_ω und r und entwickelt die linke Seite

$$\ln \frac{p_\omega}{p} = \ln\left(1 - \frac{p - p_\omega}{p}\right) = \frac{p_\omega}{p} - 1,$$

so erhält man

$$p_\omega = p + \frac{2\sigma p M}{RT\varrho_f r}. \tag{3}$$

Bedenkt man ferner, daß nach den Gasgesetzen

$$\frac{pM}{RT} = \varrho_d$$

die Dichte des Dampfes ist, so ergibt sich die *Thomsonsche* Gleichung

$$p_\omega = p + \frac{2\sigma\varrho_d}{\varrho_f r}, \tag{4}$$

die angibt, um wieviel der Dampfdruck eines Tropfens vom Radius r größer ist als der Dampfdruck an einer ebenen Oberfläche.

Dies gilt für eine konvexe Oberfläche; für eine konkave vom gleichen Krümmungsradius r ist der Dampfdruck entsprechend kleiner. Es muß ja zwischen einer Flüssigkeit in einem Kapillarrohr und einer ebenen Oberfläche Gleichgewicht herrschen, und demgemäß der Dampfdruck im Rohr um das Gewicht der Dampfsäule kleiner sein, deren Höhe gleich der Steighöhe ist.

Diese Dampfdruckänderung tritt erst bei starker Krümmung merklich zutage. Hat ein Tropfen Wasser einen Radius von 10^{-4} cm, so ist sein Dampfdruck nur um etwa $1\,^0/_{00}$ größer als der über einer ebenen Oberfläche herrschende. Erst im kolloiddispersen Gebiet wird die Drucksteigerung erheblich. Bei einem Tropfenradius von 10^{-6} cm wird der Dampfdruck um 10% größer, bei einem von 10^{-7} cm um 100%.

Es ist aber zu bedenken, daß bei so kleinen Tropfen die Oberflächenspannung einen kleineren Wert hat als bei größeren. Denn sobald der Tropfenradius in die Größenordnung des Radius der molekularen Wirkungssphäre fällt, oder gar kleiner ist, wird die Arbeit, um ein Molekül aus dem Innern der Flüssigkeit in die Oberfläche zu bringen, kleiner, weil die Zahl der anziehenden Moleküle geringer ist als bei der voll ausgefüllten Wirkungssphäre, wie man sie bei einer größeren Flüssigkeitsmenge zu berücksichtigen hat. Wie groß die so bewirkte Verkleinerung der Oberflächenspannung ist, läßt sich nicht sicher sagen, da sie davon abhängt, nach welchem Gesetz die molekulare Anziehung mit dem Abstande abnimmt, das heißt also, welches Kraftgesetz für die Funktion $\psi(x)$ einzuführen ist. Diese Verringerung der Oberflächenspannung ist jedenfalls nicht groß, da das Gefälle der Molekularkraft mit dem Abstand zweifellos steil ist[1]).

Die Oberflächeneigenschaften von Lösungen. Die Adsorption.

Wenn jetzt von Lösungen die Rede ist, so kann es sich sowohl darum handeln, daß in der flüssigen Phase ein zweiter Stoff gelöst ist, als auch darum, daß im Gasraum mehr als ein Stoff vorhanden ist. Es ist für die

[1]) Nach dem *Carnotschen* Gesetz läßt sich noch nach *R. v. Helmholtz* die Wärmemenge berechnen, die frei wird, wenn 1 g Flüssigkeit von einem Tropfen vom Radius r in eine ebene Flüssigkeitsoberfläche übergeführt wird. Sie ist

$$Q_w = \frac{2}{\varrho_f r} T \frac{d\sigma}{dT}$$

Um diesen Betrag muß sich demgemäß die Verdampfungswärme bei einer gekrümmten Oberfläche von der bei einer ebenen unterscheiden. [Siehe *Girtler*, Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **117**, IIa, 889 (1908)].

Oberflächenbeschaffenheit einer Lösung von grundsätzlicher Bedeutung, daß die Zusammensetzung der Oberflächenschicht meist eine andere ist als die der Lösung in Masse. Daß dies notwendig der Fall sein muß, ist leicht einzusehen: Die freie Oberflächenenergie $\sigma . \omega$ strebt einem Minimum zu. Bei einer reinen Flüssigkeit ist σ konstant, es kann sich also nur die Oberflächengröße ω verkleinern. Nicht so bei einer Lösung. Hier ist auch die Oberflächenspannung σ mit der Konzentration c veränderlich, und es besteht die Möglichkeit, daß σ gemäß dieser Veränderlichkeit einem kleinsten Wert zustrebt. Um diesen zu erreichen, muß die Oberflächenschicht verdünnter sein als die übrige Lösung, wenn σ mit wachsendem c wächst. Nimmt umgekehrt das σ mit wachsendem c ab, so wird sich der gelöste Stoff in der Oberfläche anreichern.

Eine derartige Veränderung der Konzentration in der Oberflächenschicht wird als Adsorption bezeichnet. Man spricht von positiver Adsorption, wenn die Konzentration des gelösten Stoffes größer ist als in den beiden homogenen Phasen, der Flüssigkeit oder dem Gasraum, von negativer Adsorption, wenn sie kleiner ist.

Bei der Ableitung der quantitativen Beziehung zwischen Adsorption und Oberflächenspannung sind folgende Fälle zu unterscheiden: Fall 1: Die Flüssigkeit ist eine Lösung, der Dampfraum enthält nur den Dampf des Lösungsmittels. Fall 2: Der Gasraum enthält außer dem Flüssigkeitsdampf noch ein zweites Gas, das in der Flüssigkeit so gut wie unlöslich ist. Die Vereinigung beider Fälle umfaßt dann die meist wirklich vorhandenen Systeme.

Es wird zunächst der erste Fall betrachtet: Man habe eine verdünnte Lösung vom Volumen V, der Konzentration c, dem osmotischen Druck P. Die Lösung sei gegen das reine Lösungsmittel durch eine halbdurchlässige Wand getrennt. Es werde dann folgender Kreisprozeß ausgeführt: Die Oberflächengröße der Lösung wird um $d\omega$ vermehrt, wobei die Arbeit $-\sigma d\omega$ geleistet wird; hierbei soll V unverändert bleiben, während sich der osmotische Druck auf den Wert

$$\left(P + \frac{\partial P}{\partial \omega} d\omega\right)$$

ändert. Nun wird das Volumen um dV vergrößert und so die Arbeit

$$+\left(P + \frac{\partial P}{\partial \omega} d\omega\right) dV$$

gewonnen. Jetzt soll ω konstant geblieben sein, während sich σ auf den Wert

$$\sigma + \frac{\partial \sigma}{\partial V} dV$$

geändert hat. Nun wird wieder die alte Oberfläche ω unter Gewinnung der Arbeit

$$+\left(\sigma+\frac{\partial\sigma}{\partial V}dV\right)d\omega$$

hergestellt. P nimmt daher auch seinen ursprünglichen Wert an, und es kostet daher die Arbeit $-PdV$, um auf den Anfangsstand zurückzukehren. Da der Kreisprozeß isotherm, ist die Summe der Arbeiten Null; daraus folgt:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial V}=-\frac{\partial P}{\partial\omega}. \tag{1}$$

Diese Gleichung besagt: Ändert sich die Oberflächenspannung mit dem Volumen, d. h. auch mit der Konzentration, so muß sich der osmotische Druck mit der Oberflächengröße ändern. Letzteres ist aber nur dann möglich, wenn die Konzentration in der Lösung von der Größe der Oberfläche abhängt, wenn also die Konzentration in der Oberfläche größer oder kleiner ist als die in der Lösung.

Um zu erkennen, in welchem Sinn sich σ mit V ändern muß, damit eine Vermehrung oder Verminderung der Oberflächenkonzentration eintritt, empfiehlt es sich, die Konzentration c als Variable einzuführen. c ist nach obiger Gleichung sowohl eine Funktion von V wie von ω. Hat man n Mole gelöst, so ist nicht einfach $c=\frac{n}{V}$, sondern es ist zu bedenken, daß die Oberfläche je nachdem reicher oder ärmer an gelösten Stoffen ist, als wenn sie einfach ein Teil der Gesamtflüssigkeit wäre. Bezeichnet man diesen auf die Oberflächeneinheit gerechneten Überschuß mit $\mathfrak{a}$, so ist er für die Oberfläche $\mathfrak{a}\cdot\omega$ und diese Molzahl ist von n abzuziehen, um die Molzahl in der Lösung zu erhalten. Es ist also $c=\frac{n-\mathfrak{a}\cdot\omega}{V}$, wobei zu bemerken ist, daß $\mathfrak{a}$ sowohl positiv wie negativ sein kann.

Gleichung (1), als Funktion von c entwickelt, lautet:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial c}\cdot\frac{\partial c}{\partial V}=-\frac{\partial P}{\partial c}\cdot\frac{\partial c}{\partial\omega}.$$

Es ist

$$\frac{\partial c}{\partial V}=-\frac{n-\mathfrak{a}\omega}{V^2}$$

und

$$\frac{\partial c}{\partial\omega}=-\frac{\mathfrak{a}}{V}.$$

Die beiden letzten Gleichungen in die vorangehende eingesetzt ergeben:

$$\mathfrak{a}=-c\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial c}\cdot\frac{\partial c}{\partial P}. \tag{2}$$

Da in der Regel P mit c anwächst, so ist $\frac{\partial c}{\partial \cdot P}$ positiv, und es folgt also aus dieser Gleichung: Nimmt die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration zu, so ist a negativ, die Oberfläche enthält weniger gelösten Stoff, als wenn sie einfach ein Teil der übrigen Flüssigkeit wäre. Nimmt umgekehrt die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration ab, so reichert sich der gelöste Stoff in der Oberfläche an.

Oder mit anderen Worten: Ein gelöster Stoff wird positiv adsorbiert, wenn er die Oberflächenspannung erniedrigt, negativ, wenn er sie erhöht.

Macht man die Annahme, daß die *van 't Hoffschen* Gesetze für verdünnte Lösungen gelten, so ist

$$\frac{\partial P}{\partial c} = RT,$$

also

$$a = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c}. \qquad (3)$$

Man bewegt sich bei der Oberflächenspannung von Lösungen doch vielfach in so hohen Konzentrationen, daß man die Gesetze der verdünnten Lösungen nicht ohne weiteres als gültig ansehen darf[1]). So ist die Formel (3) in ihren Anwendungsmöglichkeiten begrenzt, und man muß sich oft mit einer allgemeinen Formel

$$a = -f(c, T \ldots)\frac{\partial \sigma}{\partial c} \qquad (4)$$

begnügen, in der nur, wie eben gesagt, $f(c, T \ldots)$ ohne weiteres als positiv gerechnet werden darf.

Diese Beziehung wurde zuerst von *Gibbs*[2]) abgeleitet, und zwar für den zweiten, oben auf S. 64 erwähnten Fall eines Gases über einer Flüssigkeit, die das Gas nicht löst. Sie soll im folgenden als *Gibbssche* Adsorptionsformel bezeichnet werden. Später wurde sie unabhängig von *J. J. Thomson*[3]) aufgestellt. Die eben verwandte Darstellung schließt sich im wesentlichen einer Entwicklung von *Milner*[4]) an.

---

[1]) Es kommt nur darauf an, daß die *van 't Hoffschen* Gesetze im Innern der Lösung gelten; für die Oberfläche braucht dies nicht der Fall zu sein.

[2]) Thermodynam. Studien, S. 271.

[3]) Applications of dynamics to physics and chemistry, S. 191. Über den Zusammenhang seiner Formel mit der von *Gibbs* siehe *F. Emslander* und *Freundlich*, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 317 (1904); auch *E. Warburg* [Wied. Ann. **41**, 14 (1890)] hat diese Gleichung abgeleitet.

[4]) Phil. Mag. (6), **13**, 96 (1907).

Hier ist der Ort, kurz auseinanderzusetzen, welches Bild man sich zweckmäßig von einer Lösung zu machen hat. Die *van 't Hoffsche* Theorie der verdünnten Lösungen gibt eine Gruppe von Erscheinungen zweifellos richtig wieder. Sie sagt aus, daß der gelöste Stoff wie im Gaszustand bis zu den Molekülen aufgeteilt ist, und daß die so in der Lösung entstandenen Teilchen eine Bewegung ausführen, die der von der kinetischen Theorie der Gase geforderten Wärmebewegung streng entspricht. Der dadurch entstehende osmotische Druck und die aus ihm folgenden Erscheinungen, wie Diffusion u. a. m. lassen sich so völlig erklären.

Die *van 't Hoffsche* Theorie sagt nichts darüber aus, woraus diese Lösungsmoleküle — um einen vielfach verwandten, zweckmäßigen Ausdruck zu gebrauchen — wirklich bestehen. Die Anschauung, die zunächst sehr verbreitet war, daß diese Lösungsmoleküle nichts anderes als die Moleküle des gelösten Stoffes sind, kann nicht aufrecht erhalten werden; nur in verhältnismäßig seltenen Fällen, etwa von einer verdünnten Lösung von Toluol in Benzol, wird dies zutreffen. In der Regel besteht das Lösungsmolekül aus einer Verbindung des Moleküls des gelösten Stoffes mit Molekülen des Lösungsmittels. Durch die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Molekelarten wird der Binnendruck der Lösung verändert und damit alle Eigenschaften, wie Oberflächenspannung, Kompressibilität usw., die mit dem Binnendruck zusammenhängen. Über diese Beeinflussung des Binnendruckes durch den gelösten Stoff gibt die *van 't Hoffsche* Theorie schlechterdings keine Auskunft; sie vernachlässigt sie durchaus. Es ist deswegen nicht erstaunlich, daß die *van 't Hoffsche* Theorie unmittelbar nichts zur Erklärung der Oberflächenspannung von Lösungen beiträgt.

Man kann also gegenüber der Gruppe von Eigenschaften, die von der *van 't Hoffschen* Theorie umfaßt werden, eine zweite unabhängige Gruppe unterscheiden, die von der Veränderung des Binnendrucks durch den gelösten Stoff herrühren. Diese Eigenschaften sollen als lyotrope bezeichnet werden. Die Beeinflussung der Oberflächenspannung, der Kompressibilität, der Löslichkeit schwerlöslicher Stoffe u. a. m. durch den gelösten Stoff sind also lyotrope Einflüsse. Leider fehlt es noch immer an ausgiebigen Verfahren, um über diese binnendruckverändernde Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff Quantitatives angeben zu können. So steht die Theorie der lyotropen Eigenschaften im Gegensatz zu der *van 't Hoffschen* noch durchaus in ihren Anfangsstufen.

Noch eingreifender ist die Theorie der wäßrigen Elektrolytlösungen umgestaltet worden. Daß die Ionen einfach geladene Atome oder Atomgruppen des Elektrolyten sind, trifft wohl selten zu. Stets sind an das

betreffende geladene Atom reichlich Wassermoleküle gebunden, so daß das schon von *Kohlrausch* verwandte Bild des von einem Wassermantel umgebenen Ions weitgehend richtig ist[1]). Man wird die meisten Ionen auch als ziemlich große Lösungsmoleküle ansehen. Dementsprechend machen sich die Hydratation und die mit ihr verknüpften lyotropen Erscheinungen bei den Elektrolytlösungen außerordentlich stark geltend. Dies gilt namentlich für die starken anorganischen Elektrolyte; bei den schwachen Elektrolyten mit organischen Ionen scheinen die mit einer Hydratation zusammenhängenden Wirkungen verhältnismäßig geringer und gleichförmiger zu sein. Daher rührt es, daß für diese das *Ostwaldsche* Verdünnungsgesetz gültig ist, das nur die *van 't Hoffsche* Theorie, nichts bezüglich der Hydratation voraussetzt. Die Abweichung der starken Elektrolyte von diesem Gesetz hängt wohl nur mittelbar mit der Hydratation zusammen. Wie diese Anomalie zu erklären ist, steht noch dahin. *Milner*[2]) und *Bjerrum*[3]) möchten die Dissoziationstheorie durchaus umgestalten. Sie betrachten die starken Elektrolyte auch in hohen Konzentrationen als völlig dissoziiert; daß mit wachsender Konzentration scheinbar eine Abnahme der Dissoziation statthat, soll daher rühren, daß die elektrische Anziehung zwischen den Ionen den osmotischen Druck verringert. Auch *Ghosh*[4]) nimmt vollständige Dissoziation an; an der elektrischen Leitung beteiligen sich nach ihm nur die Ionen, deren kinetische Energie einen bestimmten Betrag übersteigt. Besteht seine Auffassung zu Recht, so müssen die Verhältnisse in den Lösungen schwach dissoziierter Stoffe und das *Ostwaldsche* Verdünnungsgesetz gleichfalls anders gedeutet werden[5]).

---

[1]) Siehe auch *Born*, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 401 (1920).

[2]) Phil. Mag. (6), **23**, 551 (1912); **25**, 743 (1913).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918).

[4]) Journ. Chem. Soc. **113**, 449, 707 (1918).

[5]) *Ghosh*, Journ. Chem. Soc. **113**, 790 (1918). *Drucker* [Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 381 (1920)] betont dagegen, daß eine Reihe starker Elektrolyte (selbst Stoffe wie *NaCl*, *KCl*, *KBr* u. a.) in kleinen Konzentrationen (unter 0,01 molar) dem *Ostwaldschen* Verdünnungsgesetz gehorcht; er verwirft deshalb eine grundsätzliche Änderung der Theorie und glaubt, daß, wenn man bei höheren Konzentrationen andere Lösungsmoleküle berücksichtigt, wie sie durch Assoziation und Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel entstehen, die Theorie sich auch bei höheren Konzentrationen bewähren würde.

Dynamische und statische Oberflächenspannung. Die Adsorptionsgeschwindigkeit.

Ehe die Oberflächenspannung von Lösungen besprochen wird, muß man die Frage erörtern: Wie rasch stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht ein? Offenbar ist im ersten Augenblick nach der Herstellung einer frischen Oberfläche dieser Gleichgewichtszustand noch nicht ausgebildet. Die Oberflächenschicht ist ebenso zusammengesetzt wie der Rest der Lösung. Es herrscht eine dynamische Oberflächenspannung, und diese geht erst in die statische Oberflächenspannung über, wenn sich die Adsorption vollzogen hat.

Auf Grund theoretischer Betrachtungen, die zuerst *Lenard*[1]) angestellt hat, läßt sich folgern, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit groß ist, und zwar viel größer bei der negativen Adsorption als bei der positiven. Denn bei der negativen Adsorption braucht bloß eine verhältnismäßig kleine Anzahl von Molekülen aus der dünnen Oberflächenschicht entfernt und in die Masse der Flüssigkeit eingeführt zu werden. Wohl muß sich auch die Rückdiffusion des gelösten Stoffes aus dem Innern in die Oberflächenschicht geltend machen, denn beim endgültigen Gleichgewicht hält dies Diffusionsbestreben dem durch die Molekularkräfte bedingten Zug ins Innere die Wage. Aber diese Diffusion kommt erst in erheblichem Maße in Frage, wenn sich das Gleichgewicht nahezu eingestellt hat. Für die wesentlich in Betracht kommende erste Zeitspanne des Vorgangs hat man es vor allem mit der Zugwirkung der Molekularkräfte zu tun. Diese verläuft, wie alle Vorgänge in einer Flüssigkeit, bei denen die Anziehung der Moleküle unmittelbar eine Rolle spielen, sehr rasch. *Lenard* schätzt die Zeit, bis sich das Gleichgewicht in einer Rohrzuckerlösung — bei dieser ist mit einer negativen Adsorption zu rechnen — zu 95% eingestellt hat, zu etwa 10^{-8} Sekunden.

Bei der positiven Adsorption ist diese Zeit zwar auch kurz, aber immerhin merklich länger als bei der negativen Adsorption. Infolge der Anziehung der Molekularkräfte wird die unmittelbar unter der Oberflächenschicht liegende Schicht der Lösung, die im Wirkungsbereich der Molekularkräfte liegt, sehr rasch an gelöstem Stoff verarmen, da dieser in die Oberflächenschicht gedrängt wird. Ist die positive Adsorption stark, so wird aber diese Menge nicht genügen; aus dem Innern diffundiert gelöster Stoff in die verarmte Schicht, der immer wieder rasch von der Oberflächenschicht aufgenommen wird. Dies dauert so lange, bis dicht vor dem Erreichen des Gleichgewichtes die Rückdiffusion aus der Oberfläche der Zudiffusion

---

[1]) Sitzungsber. d. Akad. Heidelberg **5**, A (1914), 28. Abh., S. 16 u. folg.

die Wage hält. Die Geschwindigkeit hängt stark von der absoluten Menge und dem Diffusionskoeffizienten des gelösten Stoffes ab. Bei wahrhaft gelösten Stoffen wird man mit *Lenard* Zeiten von etwa $^1/_{100}$ Sekunden bis zu 1 Sekunde annehmen, bis sich das Gleichgewicht zu etwa 95% eingestellt hat.

Es gibt unter den Verfahren zur Messung der Oberflächenspannung mehrere, bei denen man die Spannung einer sehr frisch gebildeten Oberfläche mißt, so bei der Methode der schwingenden Strahlen und schwingenden Tropfen; bei ersterer z. B. bildet sich die Welle unmittelbar an der Ausflußöffnung für Wasser bei einer Spiegelhöhe von rund 2 m in etwa 0,01 Sekunde aus. In der Tat ergab sich aus eigenen Versuchen bei einer Heptylsäurelösung, bei der die starke Erniedrigung des σ eine große Adsorption erwarten läßt, in einer 0,005 mol. Lösung ein $\sigma = 66$ (Zimmertemperatur) nach der Methode der schwingenden Strahlen, während die rein statische Steighöhenmethode für dieselbe Lösung unter ganz gleichen Bedingungen einen Wert von 52,5 lieferte, und noch größere Unterschiede sind für kolloide Lösungen der Seifen, Saponine u. a. bekannt (vgl. S. 735). Aber nach *Bohr*[1]) fälschen Ungenauigkeiten in den physikalischen Voraussetzungen bei den beiden genannten Methoden die Messungsergebnisse an frischen Oberflächen, so daß diese Befunde nicht völlig sicher sind[2]).

Zuverlässiger erscheint der Weg, auf dem *Hiss*[3]) das Bestehen einer dynamischen Oberflächenspannung nachgewiesen und die Adsorptionsgeschwindigkeit gemessen hat. Durch einen kräftigen Luftstrom wurde die untersuchte Flüssigkeit in einer Kapillaren höher, als die Steighöhe betrug, angesaugt und zerblasen. Wurde der Luftstrom in einem bestimmten Zeitpunkt abgestellt, so sank die Flüssigkeit rasch auf den von der Oberflächenspannung geforderten Stand. Es wurde nun der Stand des Meniskus in sehr kurzen Zeiträumen nach dem Abstellen des Luftstromes festgestellt und geprüft: Sinkt der Meniskus einfach so rasch, wie es das Fallen der Flüssigkeit erfordert oder hinkt er nach? Berechnet man demgemäß aus einer innerhalb einer bestimmten Zeitspanne t durchfallenen Strecke die theoretische Fallzeit t', so sollten t und t' — unter Berücksichtigung einer

[1]) Loc. cit., S. 34.

[2]) Man könnte glauben, daß das Verfahren der Oberflächenwellen zu dynamischen Werten führt. Es ist dies nicht der Fall, sobald sich die Wellen gut ausgebildet haben. Dann kommen nicht immer neue Flüssigkeitsmoleküle in die Wellen hinein, sondern es bleiben in ihr wesentlich die, die von vornherein in ihr vorhanden waren.

[3]) Über die zeitliche Änderung reiner Flüssigkeitsoberflächen. Diss., Heidelberg, 1913.

toten Zeit t_0 der Versuchsanordnung — einander gleich sein, wenn kein Nachhinken statthat, und die Oberflächenspannung sich innerhalb der kürzesten, unter den Versuchsbedingungen noch meßbaren Zeit einstellt. Dies war bei reinen Flüssigkeiten wie Benzol und Nitrobenzol der Fall: Die statische Oberflächenspannung war jedenfalls in weniger als 0,001 Sekunde erreicht.

Bei Lösungen war es anders: Es blieb ein Unterschied zwischen der Zeitspanne t und der theoretischen Fallzeit t', es war der Stand, den der Meniskus beim Abstellen des Luftstromes einnahm, nicht nur gerade zur Zeit 0

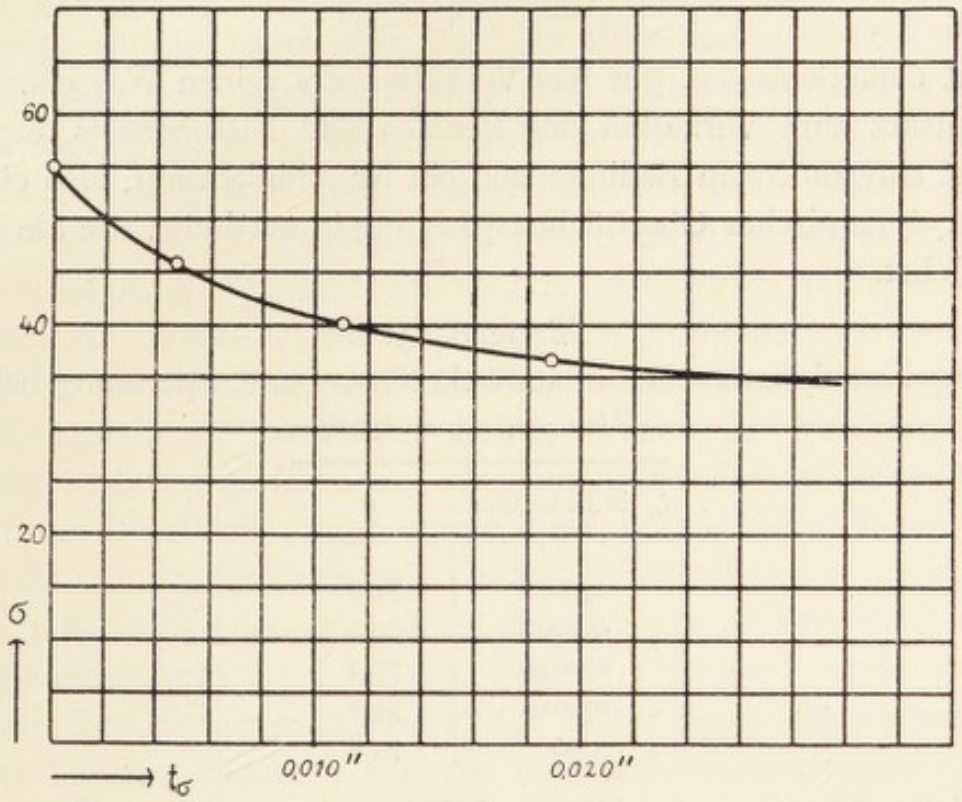


Fig. 10.

Zeitliche Änderung der Oberflächenspannung einer wässrigen Amylalkohollösung.

vorhanden, sondern noch zu einer Zeit $t_\sigma = t - t_0 - t'$. Berechnet man die zu diesem Meniskusstand gehörige Oberflächenspannung nach der Steighöhenformel, so ist das die dynamische Oberflächenspannung, die zur Zeit t_σ herrscht. Wählt man den anfänglichen Meniskusstand verschieden hoch über dem der gewöhnlichen Steighöhe, so ergeben sich verschiedene Werte von t_σ und entsprechend von σ. In Tab. 12 und Fig. 10 finden sich derartige Messungen für eine wäßrige Lösung von Amylalkohol (0,284-molar). Es ist dies nichts anderes als die Messung einer Adsorptionsgeschwindigkeit. Sie ist groß, denn offenbar wird der statische Wert der Oberflächenspannung in einigen Hundertstel Sekunden erreicht.

Ähnlich war das Verhalten wäßriger Lösungen von Äthylalkohol und Glyzerin.

Tabelle 12.

Übergang von dynamischer in statische Oberflächenspannung bei einer wäßrigen Lösung von Amylalkohol. $t = 14^{\circ}$.

t_σ (in Sekunden)	σ
0,0000	54,9
0,0047	45,7
0,0110	40,2
0,0189	36,6
∞	34,8

Recht bemerkenswert war das Verhalten des reinen Wassers. Es trat im Gegensatz zum Verhalten des Benzols und Nitrobenzols auch unter möglichst einwandfreien Bedingungen ein Nachhinken auf, also ein Übergang von dynamischer Oberflächenspannung in statische, wie die folgende Tabelle lehrt.

Tabelle 13.

Übergang von dynamischer in statische Oberflächenspannung bei reinem Wasser. $t = 16^{\circ}$.

t_σ (in Sekunden)	σ
0,0000	81,8
0,0007	80,0
0,0040	77,2
0,0080	74,6
∞	73,8[1])

Dies ist wohl nur so zu erklären, daß das Wasser als assoziierte Flüssigkeit verschiedene Molekelarten enthält, von denen sich eine an der Oberfläche anreichert, und zwar die, welche die kleinste Oberflächenspannung geben würde, wenn sie allein im Wasser vorhanden wäre.

Es sei übrigens noch bemerkt, daß in der *Gibbsschen* Adsorptionsformel die statische Oberflächenspannung einzusetzen ist.

Allgemeines über die statische Oberflächenspannung von Lösungen.

Die vielen Oberflächenspannungsmessungen, die an Lösungen ausgeführt worden sind, betreffen fast alle die Oberflächenspannung gegen Luft, nicht gegen den Dampf des Lösungsmittels. Dies ist aber ein unbedeutender

1) Die Werte von *Hiss* sind auf dyn/cm umgerechnet, es ist aber nicht ein σ-Wert von 73 für 18° eingesetzt (statt 73,8 hätte 73,3 hier stehen müssen).

Mangel, da sich die Werte σ (Flüssigkeit-Dampf) und σ (Flüssigkeit-Luft) nur sehr wenig unterscheiden (vgl. S. 114), und noch weniger kommt dieser Unterschied in Frage, wenn man die Oberflächenspannung verdünnter Lösungen mit der des reinen Lösungsmittels vergleicht, da dann ein etwaiger Einfluß der Luft noch weniger ins Gewicht fällt, als wenn man etwa Flüssigkeiten ganz verschiedener Art vergleicht.

Die Oberflächenspannungs-Konzentrationskurve (abgekürzt: σ-c-Kurve) für Gemische zweier Stoffe wird, wenn man keine Verbindungen der beiden annimmt, in einfacher Gestalt zwischen dem σ der beiden Stoffe verlaufen: Entweder geradlinig, unter oder über der Mittellinie oder schließlich mit einem Minimum oder Maximum. Aus dem *Gibbsschen* Adsorptionsgesetz läßt sich nun eine Regel ableiten, nach der eine bestimmte Gestalt der σ-c-Kurve bevorzugt sein muß. Es gilt nämlich nach *Gibbs*[1]) der Satz, daß eine kleine Menge eines gelösten Stoffes wohl die Oberflächenspannung stark erniedrigen, sie aber nicht stark erhöhen kann. Wenn ein Stoff die Spannung erhöht, so ist seine Konzentration in der Oberflächenschicht kleiner als in der Masse der Lösung; ist die Konzentration des Stoffes gering, so kann die Verarmung in der Oberfläche auch nur gering sein. Im günstigsten Fall ist reines Lösungsmittel an der Oberfläche; dann würde diese um die kleine Menge verarmt sein, die in der im Vergleich zur Gesamtflüssigkeitsmenge kleinen Oberflächenschicht vorhanden ist. Wenn dagegen der gelöste Stoff die Oberflächenspannung erniedrigt, er also positiv adsorbiert wird, könnte im günstigsten Fall die ganze gelöste Menge in der Oberfläche enthalten sein. Das wäre bei dem kleinen Volum der Oberflächenschicht eine sehr merkbare Konzentrationsänderung, verglichen mit der Konzentration in der Masse der Flüssigkeit. Es kann also der Oberflächenüberschuß a, wenn er negativ ist, nur klein sein, während er groß sein kann, wenn er positiv ist; aus Formel (3), Seite 66, folgt dann, daß die Oberflächenspannung bei kleinen Konzentrationen eines gelösten Stoffes wohl stark ab-, nicht aber stark zunehmen kann.

Dies bedingt aber, daß die unter der Verbindungslinie verlaufende σ-c-Kurve wahrscheinlicher ist als eine über derselben verlaufende. Die Erfahrung bestätigt diese Voraussicht: Die σ-c-Kurven der weitaus meisten Lösungen verlaufen unter der Verbindungslinie. Sie zeigen ein Minimum oder neigen einem solchen zu; nur wenige verlaufen über der Verbindungslinie.

---

[1]) Thermodyn. Studien, S. 321.

Geradlinig verläuft z. B. die σ-c-Kurve für Benzol-Toluol[1]), deren Spannungen sehr wenig voneinander verschieden sind.

Unter der Verbindungslinie verlaufen die σ-c-Kurven für

Wasser — Fettsäuren[2])
Wasser — Alkohole[3])
Äther — Schwefelkohlenstoff[1])
Chloroform — Schwefelkohlenstoff[1])
Benzol — Äther[1]), Chloroform[1]), Schwefelkohlenstoff[1]), Nitrobenzol[4]), Äthylazetat[5]) u. a. m.
Toluol — Nitrobenzol[4]) u. a. m.

Ein Minimum zeigen:

Toluol — Xylol[1])
Äthylazetat — Amylalkohol[1])
Schwefelkohlenstoff — Dichloräthylen[1])
Essigsäure und auch andere Fettsäuren — Jodäthyl, Tetrachlormethan, Benzol, Chloroform[1])
Tetrachlormethan — Chloroform[1])
Benzol — Jodäthyl[1]).

Ein Maximum findet sich bei der σ-c-Kurve von

Wasser — Schwefelsäure[6]).

Als häufigstes Bild kann man die zur Konzentrationsachse konvexe Kurve in Fig. 11 bezeichnen, die an der Seite des Stoffes mit dem größeren σ, A, stark abfällt, an der Seite des Stoffes mit kleinerem σ, B, flach ansteigt. Man findet sie bei vielen Gemischen organischer Flüssigkeiten und bei wäßrigen Lösungen nicht oder schwach dissoziierter Stoffe, wie z. B. der Fettsäuren. Der Abfall an der Seite A ist vielfach, aber nicht

---

[1]) *Whatmough*, loc. cit., S. 31.

[2]) *E. Duclaux*, Ann. d. chim. et d. phys. (5), **13**, 76 (1878); *J. Traube*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2294 (1884); Journ. f. prakt. Chemie **34**, 292 u. 515 (1886); Lieb. Ann. **265**, 27 (1891); *Forch*, Wied. Ann. **68**, 801 (1899); *Whatmough*, zit. unter [1]); *Drucker*, Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 641 (1905).

[3]) *J. Traube*, zit. unter [2]), ferner Journ. f. prakt. Chemie **31**, 177 (1885).

[4]) *Ritzel*, loc. cit. S. 60.

[5]) *Linebarger*, Americ. Journ. of Scienc. (4) **2**, 226 (1896); siehe über Gemische organischer Flüssigkeiten noch *Sutherland*, Phil. Mag. (5), **38**, 194 (1894); *Herzen*, Arch. d. scienc. phys. et nat. (4), **14**, 232 (1902).

[6]) *Röntgen* u. *Schneider*, loc. cit. S. 60; *Whatmough*, loc. cit. S. 31.

immer, um so steiler, je kleiner das σ des Stoffes B ist; ebenso umgekehrt der Anstieg an der Seite B um so entschiedener, je größer das σ des Stoffes A ist. Beispiele für den zahlenmäßigen Verlauf einer derartigen Kurve gibt die nachfolgende Tabelle.

Tabelle 14.

σ-c-Kurve einer wäßrigen Buttersäurelösung[1]). $t = 25^0$.

c (Mol. i. L.)	σ
$\frac{1}{\infty}$	72,0
0,01583	70,7
0,08247	60,7
0,2675	48,3
0,4353	42,3
0,9802	33,5
2,834	28,5
9,015	27,5
11,38 (reine Säure)	26,5

Eine solche vollständige σ-c-Kurve ist dadurch ausgezeichnet, daß jeder ihrer Punkte der Abszissenachse möglichst nahezukommen sucht, da das σ für jede Konzentration einem kleinsten Wert zustrebt. Die σ-c-Kurve muß also eine Kettenlinie sein, denn auch bei einer zwischen zwei Punkten gespannten Kette sucht ein jeder Punkt eine möglichst niedrige Lage einzunehmen. Allerdings handelt es sich nicht oder nur in seltenen Fällen um die einfache Kettenlinie, bei der jede Streckeneinheit der Kette das gleiche Gewicht hat. Man müßte sich vielmehr gemäß der Zahl der in den Lösungen vorhandenen Molekelarten und der zwischen ihnen wirkenden Molekularkräfte die verschiedenen Strecken der Kette mit verschiedenen Gewichten beschwert denken. Es stößt deshalb eine Theorie der σ-c-Kurve auf diesem Wege vorerst noch auf erhebliche Schwierigkeiten.

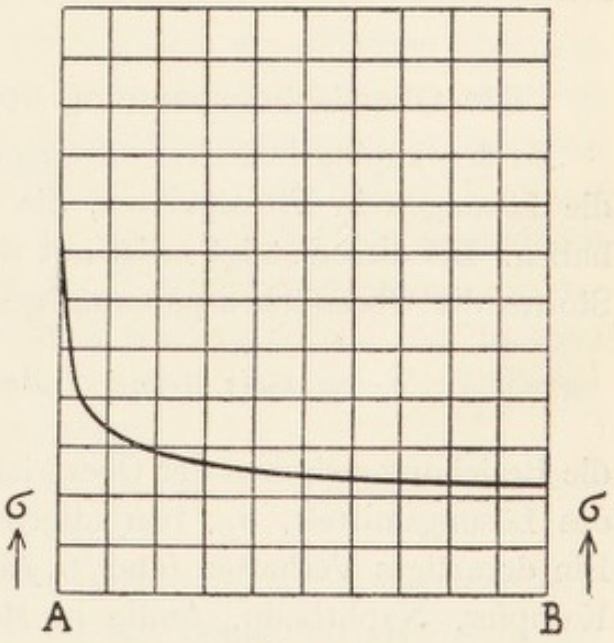


Fig. 11.
σ-c-Kurve.

[1]) Nach Versuchen von *Drucker*, loc. cit., S. 27, bezüglich der Berechnung siehe auch *Freundlich*, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 427 (1907).

Das allgemeine Urbild der σ-c-Kurve — starkes Sinken auf der Seite des Stoffes mit der größeren Spannung, mäßiges Ansteigen auf der Seite des Stoffes mit der kleineren Spannung — ist so allgemein, daß es auch unverkennbar in den Fällen hervortritt, in denen man nicht die gesamte σ-c-Kurve zu verfolgen vermag und man sich auf die Betrachtung verdünnter Lösungen beschränkt. Es gibt eine große Anzahl von Stoffen, die z. B. das σ des Wassers wenig erhöhen, und eine andere Gruppe, die es stark erniedrigen. *Muskulus*[1]) schied daher schon die Stoffe in oberflächeninaktive und -aktive (oder auch kapillarinaktive und -aktive), eine Unterscheidung, die selbstverständlich nicht streng ist, da es natürlich genug Stoffe gibt, die z. B. das σ schwach erniedrigen; in den Grenzfällen trifft sie aber durchaus das Richtige. Allerdings ist es zweckmäßiger, von oberflächeninaktiven und -aktiven Lösungen zu sprechen; denn es kommt nicht bloß auf die Natur des gelösten Stoffes, sondern auch auf die des Lösungsmittels an. Nur bei Lösungsmitteln mit großem σ, wie Wasser, kann eine starke Erniedrigung, also eine ausgesprochen kapillaraktive Wirkung eintreten, während sich bei Lösungsmitteln mit kleinem σ, wie z. B. Äther, eigentlich alle Stoffe wie kapillarinaktiv verhalten; man beobachtet nur ein geringes Ansteigen des σ bei wachsender Konzentration des gelösten Stoffes.

Die Oberflächenspannung von kapillarinaktiven Lösungen.

Zu den kapillarinaktiven Lösungen gehören zunächst, wie eben gesagt, die Lösungen in Flüssigkeiten, die selbst kleine Oberflächenspannungen haben. Bei diesen steigt meist mit wachsender Konzentration des gelösten Stoffes die Oberflächenspannung geradlinig an, so daß eine Gleichung

$$\sigma_L = \sigma_M (1 + mc) \quad \text{oder} \quad \Delta = \frac{\sigma_L - \sigma_M}{\sigma_M} = mc \qquad (1)$$

die Beziehung zwischen der Oberflächenspannung der Lösung, σ_L, und der des Lösungsmittels, σ_M, befriedigend wiedergibt; m ist eine Konstante. Ein derartiges Verhalten fand *G. Jäger*[2]) bei Lösungen von Benzoesäure, Kampfer, Naphthalin, Anilin in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Azeton,

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1864, S. 922.

[2]) Wien. Akad. d. Wiss. **101**, 158 (1892) und auch ebendort **100**, 493 (1891); siehe auch *Ferdinand Schulze*, Über die Oberflächenspannung nichtleitender Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration (Diss., Rostock, 1911), der verschiedene organische Flüssigkeiten in gegenseitiger Lösung untersucht hat; er fügt, um die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration wiederzugeben, zu dem linearen Glied noch ein quadratisches hinzu.

Chloroform u. a. m. Eine grundsätzliche Untersuchung über den Einfluß der Natur des gelösten Stoffes auf die Konstante m liegt noch nicht vor. Vielfach wird m um so größer sein, je größer die Oberflächenspannung des reinen gelösten Stoffes bei der betreffenden Temperatur ist, bzw. je größer sie bei einem bei der Temperatur sonst festen Stoff wäre, wenn man ihn unterkühlt und flüssig erhalten könnte. *G. Jäger* gibt an, daß bei den erwähnten aromatischen Stoffen das m ungefähr den gleichen Wert hat, wenn man die Konzentration in Molen rechnet. Es ist dies nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, wie wenig sich die Oberflächenspannungen bei verwandten höher molekularen Stoffen unterscheiden (siehe Tab. 5). Man kann leicht abschätzen, daß diese aromatischen Stoffe bei der gleichen Temperatur nur wenig verschiedene Oberflächenspannungen haben, und daß demgemäß, wenn man die σ-c-Kurve in vergleichbarer Weise, d. h. nach Molen rechnet, das m für alle praktisch gleich groß ist.

In wäßriger Lösung oberflächeninaktiv sind einmal schwer flüchtige Nichtelektrolyte, die einen verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt und ein entsprechend großes σ bei gewöhnlicher Temperatur haben. Es sind vor allem die hydroxylreichen Stoffe, wie Zucker, Glyzerin u. dgl. Rohrzucker erhöht nach den zuverlässigsten Messungen das σ des Wassers[1]), Glyzerin erniedrigt es ein wenig[2]).

Oberflächeninaktiv sind dann ferner namentlich die wäßrigen Lösungen der Salze, vor allem der anorganischen. Es ist dies durchaus zu erwarten; sie haben ja nach Tab. 4 schon bei ihrer Schmelztemperatur merklich höhere Oberflächenspannungen als das Wasser, erst recht also bei Zimmertemperatur. Auch hier läßt sich — wenn man zunächst von sekundären Einflüssen absieht — die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration durch eine lineare Gleichung wiedergegeben. Als Beispiel enthält Tabelle 15 auf Seite 78 die σ-Werte einer wäßrigen *NaCl*-Lösung in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration.

Die berechneten Werte weichen von den beobachteten hier wie in vielen anderen Fällen selten um mehr als 1% ab.

Heydweiller[3]) hat aber mit seinen Mitarbeitern das σ von wäßrigen Salzlösungen relativ sehr genau gegen das des reinen Wassers gemessen und gelangt namentlich auf Grund dieser Versuche und einer vergleichenden Betrachtung der Ergebnisse anderer Forscher zum Schluß, daß m nicht streng konstant ist, sondern bei wachsender Salzkonzentration zuerst

---

[1]) *Ebeling*, Sitzungsber. d. Akad. Heidelberg A, **6** (1915), 9. Abh.
[2]) *Domke*, Wiss. Abh. d. K. Normal-Eich.-Komm. **3**, 41 (1902).
[3]) Ann. d. Physik (4), **33**, 145 (1910).

Tabelle 15.

Oberflächenspannung von wäßrigen *NaCl*-Lösungen[1]).

$m = 0{,}0228$. $t = 18°$.

c (Mol. i. L.)	σ (beob.)	σ (berech.)
$\frac{1}{\infty}$	73,00	—
0,020	73,04	73,03
0,121	73,20	73,20
0,290	73,44	73,48
0,544	73,81	73,91
0,713	74,19	74,19
1,11	74,77	74,85
2,06	76,34	76,43
3,04	78,42	78,06
4,00	79,86	79,66
5,43	82,87	82,04

durch ein Minimum geht — bei einer Konzentration von etwa 1 Mol i. L. um dann wieder anzusteigen. Es ist wohl durchaus zutreffend, wenn er dies verwickelte Verhalten mit der Dissoziation der Salze verknüpft und annimmt, daß sich hier — in anderer Ausdrucksweise — der lyotrope Einfluß über den osmotischen bzw. einen rein elektrischen der Ionen überlagert. *Heydweiller* drückt die Abhängigkeit des m von der Konzentration durch eine dreikonstantige Formel aus, in der er den dissoziierten und andissoziierten Anteil des Salzes berücksichtigt. Die Konstanten sind zu wenig charakteristisch und lassen sich vorerst nicht eindeutig genug mit underen physikalischen Größen verknüpfen, als daß ihre weitere Anwendung hier schon zweckmäßig wäre.

Es soll vielmehr das m jetzt beim Vergleich der Wirkungen verschiedener Salze als Konstante angesehen werden. Das Verhalten der Salze läßt sich auch im einzelnen weitgehend aus dem Verlauf der σ-c-Kurve (Fig. 11) und den Werten der Oberflächenspannung der reinen Salze ableiten. Der Anstieg der σ-c-Kurve und damit der m-Wert eines Salzes ist im allgemeinen um so größer, je größer die Oberflächenspannung des reinen Salzes bei der betreffenden Temperatur ist bzw. wäre, wenn man es etwa in unterkühltem Zustand bei der Temperatur erhalten könnte. Von den Oberflächenspannungen der reinen Salze hieß es auf S. 47, sie seien deutlich additiv aus den Radikalen zusammensetzbar, und man könne bezüglich des Säurerestes eine Reihenfolge

$$F > SO_4 > Cl > Br > NO_3 > J$$

[1]) Nach Messungen von *Heydweiller*, Ann. d. Phys. (4), **33**, 154 (1910).

erkennen, an die sich am Ende *CNS* anschließt. Bei den Alkalimetallen hat man die Folge

$$Li > Na > K > Rb > Cs.$$

Das Gleiche läßt sich von den *m*-Werten aussagen. Sie sind unverkennbar additiv[1]) und ordnen sich für die Alkalimetalle und die Säurereste in der eben erwähnten Folge, wie aus Tab. 16 hervorgeht.

Tabelle 16.

m-Werte der Alkalisalze[2]). t = 18°.

	SO_4	Cl	Br	NO_3
Li . . .	—	0,0286	0,0271	0,0192
Na . .	0,0357	0,0228	0,0184	0,0176
K . . .	0,0418	0,0210	0,0151	0,0158
NH_4 . .	0,0326	0,0195	—	0,0174

Ergänzend muß noch hinzugefügt werden: F[3]), ClO_3[4]) CO_3[4]) stehen dem SO_4 nahe, während sich J[5]) und CNS[6]) an das NO_3 anschließen und die Oberflächenspannung des Wassers nur wenig, ja fast gar nicht erhöhen. Letzteres entspricht wieder ganz den σ-Werten der reinen Salze: KJ und $KCNS$ zeichnen sich durch kleine σ-Werte aus (siehe Tab. 4, S. 37). Was die Metallreste anbetrifft, so ordnen sich die Alkalimetalle meist in der Folge

$$Li > Na > K,$$

wenn auch die Unterschiede selten so ausgesprochen sind wie die zwischen den Säureresten. NH_4 schließt sich an das K an, während die Erdalkali- und Schwermetalle höhere *m*-Werte haben als das *Li*. Auch dies spiegelt sich in den σ-Werten der Salze wieder.

Man begegnet also den gleichen Regelmäßigkeiten bei der Oberflächenspannung der geschmolzenen Salze wie bei ihrer Beeinflussung der Oberflächenspannung in wäßriger Lösung. Da man aus der Oberflächenspannung der reinen Salze auf ihren Binnendruck, also auf die Konstante *a* in der

[1]) Auf das additive Verhalten bei der Beeinflussung der Oberflächenspannung des Wassers hat wohl zuerst *Valson* [Ann. d. chim. et d. phys. (4), **20**, 361 (1870)] hingewiesen.

[2]) Aus den Angaben *Heydweillers* (loc. cit., S. 77) berechnet.

[3]) *Heydweiller*, loc. cit., S. 77.

[4]) *G. Pann*, Oberflächenspannung wäßriger Sulfat-, Nitrat- und Karbonatlösungen. Diss., Königsberg, 1906.

[5]) *Röntgen* u. *Schneider*, loc. cit., S. 60.

[6]) *Freundlich* u. *Seal*, Kolloidzeitschr. **11**, 257 (1912).

van der Waalsschen Gleichung schließen kann, so lehrt der Parallelismus zwischen dem Verhalten der reinen Salze und ihrem Verhalten in Lösung, daß sich die dem Salze zugehörige Molekularattraktion auch in Lösung geltend macht und in der lyotropen Beeinflussung der Oberflächenspannung zutage tritt.

Die oben erwähnten charakteristischen Reihen

$$F > SO_4 > Cl \ldots$$

und

$$Li > Na > K \ldots$$

werden als lyotrope Reihen bezeichnet und treten immer wieder hervor, sobald man es mit dem nichtosmotischen Einfluß eines gelösten Salzes zu tun hat. Aller Voraussicht nach entspricht dieser Reihenfolge auch die Hydratation der Ionen. Trotz mannigfacher Versuche ist es noch immer nicht gelungen, diese für eine bestimmte Konzentration und Temperatur zuverlässig quantitativ zu bestimmen, geschweige daß man genauer über ihre Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur unterrichtet wäre. Immerhin kann man so gut wie sicher sagen, daß bei der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration, wie sie im reinen Wasser herrscht, auf der Sulfat- bzw. Lithiumseite der lyotropen Reihe die wasserreichsten Ionen stehen, und daß die Hydratation in den oben angeführten Folgen abnimmt. Dafür, daß das Natrium-Ion stärker hydratisiert ist als das Kalium-, Rubidium-, Cäsium-Ion, spricht z. B. entschieden der Umstand, daß die Natriumsalze meist mit Kristallwasser kristallisieren, die Kalium-, Rubidium-, Cäsiumsalze sehr allgemein ohne. Zu einem ähnlichen Ergebnis führt ein Vergleich von Sulfaten mit Chloriden bzw. Nitraten. Von den zahlenmäßigen Angaben über die Hydratation der Ionen mögen vorerst die von *Remy*[1]) berücksichtigt werden. Allerdings ist seine Voraussetzung, daß das $H^{\cdot}$-Ion keine Wassermoleküle gebunden hat, wohl fraglos unrichtig. Nach der *Bohrschen* Theorie (siehe S. 52) ist ja ein $H^{\cdot}$-Ion gleich einem H-Atom, das ein Elektron verloren hat, also nichts anderes als ein einfach positiv geladener Kern. Dieser ist aber so klein (Radius von der Größenordnung $2 \cdot 10^{-13}$ cm), daß das $H^{\cdot}$-Ion eine noch unverhältnismäßig größere Beweglichkeit haben müßte, als es schon hat, wenn es wirklich nur ein positiver Kern und nicht an Wassermoleküle gebunden wäre. Es genügen möglicherweise nur einige wenige Moleküle, und die Reihenfolge der von *Remy* berechneten Werte wird dadurch nicht verschoben. Er erhält sie

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 467 (1915); man vergleiche aber die davon verschiedenen Betrachtungen von *Born* (loc. cit., S. 68).

auf Grund folgender Überlegung: Angenommen ein Ion bewege sich wie eine Kugel in einer zähen Flüssigkeit gemäß der *Stokesschen* Formel — diese wird später (vgl. S. 471) noch näher erörtert werden; dabei wird sich zeigen, daß ihre Anwendung auf kleine Kugeln, wie es hier geschieht, nicht streng zulässig ist —, so erhält man eine zu große Beweglichkeit, wenn man den Ionen den ihnen zukommenden Atomradius zuschreibt. Aus dem größeren Radius, den man wählen muß, um Beweglichkeit und *Stokessche* Formel miteinander in Einklang zu bringen, — eine Vergrößerung, die auf Grund einer Wasserhülle erklärt wird, — berechnen sich die Zahlen der nachfolgenden Tabelle. Man hat jedenfalls wieder ausgesprochen die lyotrope Folge der Kationen[1]).

Tabelle 17.

Betrag der Hydratation der Alkalikationen.

Ion	Zahl der Wassermoleküle auf das Ion
Li . . .	< 120
Na . . .	< 66
NH_4 . .	17
K . . .	16
Rb . . .	14
Cs . . .	13

Morgan und *Schramm*[2]) haben die Oberflächenspannung von Salzlösungen bis zu sehr hohen Konzentrationen und bei starker Übersättigung gemessen — eine $CaCl_2$-Lösung z. B. bis zu 55,5%, d. h. über elffach normal; die σ-c-Kurve ist auch hier wie sonst (siehe S. 75 und Fig. 11) ausgesprochen konvex gegen die c-Achse, und die σ-Werte übersättigter Lösungen schließen sich, wie man gleichfalls erwarten mußte, den für ungesättigte Lösungen geltenden an.

Die Messungen verschiedener Beobachter stimmen im großen und ganzen befriedigend überein, selbst bei recht verschiedenen Verfahren:

Schwingende Strahlen: *Stocker*[3]).
Schwingende Tropfen: *O. Jahnke*[4]).
Oberflächenwellen: *Dorsey*[5]).

[1]) *Remy*, loc. cit., S. 80.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1845 (1913).
[3]) Loc. cit., S. 18, und Zeitschr. f. physik. Chem. **94**, 149 (1920).
[4]) Loc. cit., S. 20.
[5]) Phil. Mag. (5), **44**, 134, 369 (1897); Phys. Rev. **5**, 170, 213 (1897).

Steighöhe: *Quincke*[1]), *Röntgen* und *Schneider*[2]), *Volkmann*[3]) und seine Mitarbeiter, *Heydweiller*[4]) und seine Mitarbeiter u. a. m.

Maximaler Blasendruck: *Forch*[5]).

Tropfengewicht: *Morgan*[6]) und seine Mitarbeiter.

Die stark abweichenden Werte von *Brümmer*[7]) und *Loewenfeld*[8]) scheinen durch grundsätzliche Fehler entstellt zu sein.

Das Verhalten der Säuren und Alkalien läßt sich gleichfalls einfach ableiten. Schwefelsäure und schwer flüchtige Alkalien, wie *LiOH*, *NaOH*, *KOH*, haben hohe kritische Temperaturen und bei gewöhnlicher Temperatur große Oberflächenspannungen: Sie erhöhen demgemäß das σ des Wassers. Salzsäure, Salpetersäure und Ammoniak haben niedrige kritische Temperaturen und kleine Oberflächenspannungen. Sie beeinflussen das σ des Wassers nur wenig, erniedrigen es meist. Bei NH_3 sprechen alle Erfahrungen für eine Erniedrigung, bei HCl und HNO_3 die Mehrzahl; nur *O. Jahnke*[9]) (Methode der schwingenden Tropfen) gibt an, daß eine Erniedrigung erst bei hohen Konzentrationen zu finden ist, während bei geringen eine schwache Zunahme des σ statthat, so daß die σ-c-Kurven ein flaches Maximum zeigen. Ein kräftiges Maximum der σ-c-Kurve kennt man für wäßrige Schwefelsäurelösungen (siehe S. 74 und Fig. 15a). Der Theorie gemäß ist der Anstieg auf der Wasserseite zuerst nur flach. Einen Überblick über das Verhalten der anorganischen Säuren und Basen gibt Tabelle 18, die wesentlich Versuchen von *Röntgen* und *Schneider* entnommen ist.

Bemerkenswert ist der große Unterschied zwischen den Säuren und ihren Salzen, der ja eben durch die Lage der kritischen Punkte begründet ist. Es ist besonders auffallend bei vielen organischen Säuren, vor allen den Fettsäuren und ihren Salzen; letztere verändern das σ des Wassers nur wenig, erniedrigen es meist etwas, während die Säuren selbst stark oberflächenaktiv sind (vgl. S. 84). Dies hängt, wie später (vgl. S. 100)

---

[1]) Pogg. Ann. **160**, 337, 560 (1877).

[2]) Loc. cit., S. 60.

[3]) Loc. cit., S. 26, ferner *W. Grabowsky*, Oberflächenspannnng wäßriger Chloridlösungen. Diss., Königberg, 1904; *G. Pann*, loc. cit., S. 79.

[4]) Loc. cit., S. 77.

[5]) Ann. d. Physik (4), **17**, 744 (1905).

[6]) *Morgan* u. *Bole*, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1750 (1913); *M.* u, *Mc Kirahan*, ebendort **35**, 1759 (1913); *M.* u. *Schramm*, loc. cit., S. 81.

[7]) Loc. cit., S. 21.

[8]) Loc. cit., S. 21.

[9]) Loc. cit., S. 20.

Tabelle 18.
Oberflächenspannungen der wäßrigen Lösungen einiger Säuren und Basen[1]).
Konzentration: 1,498 mol. $t = 18°$.

Stoff	σ
Wasser .	73,0
H_2SO_4 . .	73,7
HCl . .	72,6[2])
HBr . .	72,3
HNO_3 . .	71,9
$LiOH$ . .	75,5
$NaOH$. .	75,9[3])
KOH . .	75,7
NH_4OH .	70,0[3])

noch näher ausgeführt wird, damit zusammen, daß nur die nichtdissoziierten Säuren kapillaraktiv sind, nicht ihre Ionen. Übrigens mag hier schon erwähnt werden, daß nur die Salze der niedrigen Fettsäuren oberflächeninaktiv sind; etwa von der Laurinsäure an sind auch die Salze ausgesprochen kapillaraktiv, namentlich die Stearate, Oleate usw. (siehe S. 886).

Denselben Gegensatz findet man bei den oberflächenaktiven Aminen und ihren mehr oder minder oberflächeninaktiven Salzen[4]). Zu der Gruppe von Stoffen, die, wie die organischen Salze, das σ des Wassers nur wenig erniedrigen, gehören auch die organischen Oxysäuren und ihre Salze[5]).

Der große Unterschied in der Oberflächenaktivität vieler organischer Säuren und Basen einerseits, ihrer Salze andererseits gestattet mannigfache Anwendungen. *J. Traube* und *Somogyi*[6]) machten z. B. darauf aufmerksam, daß man ihn benutzen kann, um die Stärke von Säuren und Basen angenähert abzuschätzen. Setzt man etwa zu der kapillarinaktiven Lösung des Salzes einer kapillaraktiven Säure eine stärkere kapillarinaktive Säure, so wird die Säure des Salzes in beträchtlichem Maße in Freiheit gesetzt und erniedrigt die Oberflächenspannung merklich.

[1]) Messungen von *Röntgen* u. *Schneider*, loc. cit., S. 60.

[2]) Eine ausgedehnte Versuchsreihe bis zu hohen Konzentrationen bei *Volkmann*, Wied. Ann. **17**, 353 (1882).

[3]) Ausgedehnte Versuchsreihen bei *Domke*, Abh. d. K. Norm.-Eich.-Komm. **3**, 1 (1902).

[4]) *Windisch* u. *Dietrich*, Biochem. Zeitschr. **100**, 130 (1919).

[5]) *J. Traube*, loc. cit., S. 000. ferner *Linebarger*, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 128 (1898).

[6]) Internat. Zeitschr. f. phys.-chem. Biologie **1**, 479 (1914).

War die zugesetzte Säure dagegen deutlich schwächer, so wird so wenig von der aktiven Säure aus dem Salz verdrängt, daß die Oberflächenspannung gar nicht oder nur wenig erniedrigt wird. Man kann so mit einer Folge inaktiver Säuren von abgestufter Stärke bei gleicher Konzentration angenähert die Stärke der im Salz enthaltenen Säure bestimmen. Ferner kann man das Salz einer stark oberflächenaktiven Säure oder Base als Indikator bei Titrationen benutzen: Ein kleiner Überschuß einer stärkeren Säure oder Base setzt die oberflächenaktive Säure oder Base in Freiheit und bedingt eine merkliche Erniedrigung des σ[1]). *Windisch* und *Dietrich*[2]) haben dies Verfahren ausgearbeitet und angewandt. Die Natriumsalze der Nonyl- und Caprinsäure und das Eucupinbichlorhydrat erweisen sich als geeignete Indikatoren.

In alkoholischer Lösung verhalten sich die Salze ähnlich wie in wäßriger[3]); allerdings gilt nach *Cederberg*[4]) die lineare Abhängigkeit des σ von der Konzentration erst bei Konzentrationen oberhalb 0,3 normal.

Die Oberflächenspannung von kapillaraktiven Lösungen.

Die Regel von *Traube*.

Zu den kapillaraktiven Lösungen gehören vor allem die wäßrigen Lösungen sehr vieler organischer Stoffe, der Alkohole, Aldehyde, Fettsäuren, Äther, Ester, Amine, Terpene, Kampfer u. a. m.[5]). Die σ-c-Kurven haben fast immer die in Fig. 11 wiedergegebene allgemeine Gestalt. Kapillaraktiv wirkt der Stoff mit der kleineren Oberflächenspannung. Er bedingt schon in geringer Konzentration eine starke Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers; bei mittleren und großen Konzentrationen ändert sich das σ verhältnismäßig wenig. Es strebt meist allmählich dem Wert zu, den die reine organische Flüssigkeit besitzt.

Eine theoretisch gut begründete Formel, die diesen Zusammenhang zwischen σ und c wiedergibt, besitzen wir nicht. Die Ableitung einer solchen etwa von der *van der Waalsschen* Theorie der Flüssigkeiten aus ist nicht

---

[1]) Hierauf beruht die Erniedrigung der Oberflächenspannung von Alkaloidsalzlösungen durch Laugen [vgl. *J. Traube*, Biochem. Zeitschr. **42**, 470 (1912); *Berczeller* u. *Csáki*, ebendort **53**, 238 (1913)].

[2]) Biochem. Zeitschr. **97**, 135 (1919); **100**, 130 (1919); **101**, 82 (1919); **106**, 92 (1920).

[3]) *Quincke*, Pogg. Ann. **160**, 565 (1877).

[4]) Journ. Chim. Phys. **9**, 1 (1911).

[5]) Siehe vor allem *E. Duclaux*, *J. Traube*, *Czapek*, loc. cit., S. 74 u. 32, *Morgan* u. *Neidle*, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1856 (1913).

einfach. Man braucht bloß zu bedenken, daß es kaum geglückt ist, irgendeine Eigenschaft einer Lösung — etwa die Kompressibilität oder die Dichte — mit Hilfe dieser Theorie darzustellen. Es läßt sich eben zu wenig darüber aussagen, in welchem Maße man die zwischen ungleichartigen Molekülen wirkende Anziehungskraft, die Größe $a_{1\,2}$ von *van der Waals*, zu berücksichtigen hat, in welchem Maße die zwischen gleichartigen Molekülen wirkenden Anziehungskräfte a_1 und a_2; und man weiß ferner zu wenig über Grad und Art der Hydratation. Mit anderen Worten: Die lyotropen Eigenschaften der Lösungen lassen sich noch nicht in quantitativer Weise ausdrücken und auf einfache Größen zurückführen [1]).

Eine empirische Formel, die recht befriedigend die Beziehung zwischen σ und c ausdrückt, verdankt man *v. Szyszkowski* [2]). Sie lautet

$$\Delta = \frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = \mathfrak{b} \ln \left(\frac{c}{\mathfrak{c}} + 1 \right) . \qquad (1)$$

σ_M und σ_L haben die obenerwähnte Bedeutung; $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$ sind Konstanten. Die nachfolgenden Tabellen zeigen, daß die berechneten Werte gut mit den beobachteten übereinstimmen.

Tabelle 19.

Propylalkohol in Wasser [3]). $t = 15^\circ$.

$\mathfrak{b} = 0{,}1973$; $\mathfrak{c} = 0{,}1515$.

c (Mol. i. L.)	σ (beob.)	σ (berech.)
$\frac{1}{\infty}$	73,4	—
0,03125	70,6	70,7
0,0625	68,5	68,4
0,125	65,0	64,7
0,250	59,3	59,3
9,500	51,9	52,3
1,000	43,5	44,0

[1]) *H. G. Möller* [Ann. d. Physik (4), **25**, 725 (1908); **27**, 665 (1908); Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 226 (1908)] hat auf der *Bakkerschen* Theorie (loc. cit., S. 16) fußend versucht, für die Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen wäßrige Lösungen eine solche allgemeine Theorie durchzuführen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 385 (1908). Er benutzt Steighöhen statt der Oberflächenspannungen, was aber für die Gültigkeit seiner Formel nichts ausmacht, da alle in Frage kommenden Lösungen Dichten haben, die wenig von 1 abweichen.

[3]) Messungen von *J. Traube*, Lieb. Ann, **265**, 27 (1891).

Tabelle 20.

Isobuttersäure in Wasser[1]). $t = 18°$.

$b = 0{,}1784$; $c = 0{,}0450$.

c (Mol. i. L.)	σ (beob.)	σ (berech.)
$\frac{1}{\infty}$	73,0	—
0,0187	68,6	68,5
0,0250	67.3	67,2
0,0500	63,3	63,3
0,100	57,7	57,8
0,250	48,3	48,5
0,500	40,7	40,6
1,000	32,6	32,0

Sehr viel stärkere Abweichungen findet man bei den schwach kapillaraktiven Stoffen, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Allylamin, vielfach den ersten Gliedern der homologen Reihen. Auch bei den stark oberflächenaktiven höheren Fettsäuren sind für sehr verdünnte Lösungen (0,001 mol. und darunter) die nach der Formel berechneten σ-Werte niedriger als die beobachteten[2]). Hier macht sich geltend, daß man die Dissoziation nicht berücksichtigt hat und sie sich in diesen großen Verdünnungen merklich äußert, weil die Oberflächenaktivität wesentlich nur durch die nichtdissoziierten Säuren hervorgerufen wird, nicht durch ihre Ionen (vgl. S. 100).

Bei großen Konzentrationen kann man in der *Szyszkowskischen* Formel 1 neben $\frac{c}{\mathfrak{c}}$ vernachlässigen und erhält so eine Gleichung

$$\Delta = \frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = \alpha + \beta \ln c, \qquad (2)$$

wie sie früher schon *Milner*[3]) für konzentrierte wäßrige Lösungen von Essigsäure benutzt hat.

Was die beiden Konstanten der Formel anbetrifft, so verändert sich $\mathfrak{b}$ im allgemeinen — wenn man wiederum von schwach kapillaraktiven Stoffen absieht, wie es die ersten Glieder einer homologen Reihe sind — nur wenig von Stoff zu Stoff, wie aus den Tab. 21—24 zu ersehen ist. $\mathfrak{c}$ ist dagegen eine für jeden Stoff charakteristische Konstante. Sie bedeutet offenbar diejenige Konzentration, die eine Erniedrigung

$$\Delta_{c=\mathfrak{c}} = \mathfrak{b} \ln 2 = 0{,}1387$$

[1]) Messungen von *v. Szyszkowski*, loc. cit., S. 85.

[2]) *J. Traube*, loc. cit., S. 85; ferner *Donnan* u. *Barker*, Proc. Roy. Soc. **A**, **85**, 557 (1911).

[3]) Loc. cit., S. 66.

bewirkt, d. h. also eine Erniedrigung von etwa 14%. Man kann diese Konstante den Kapillarwert eines Stoffes nennen. Er ist um so kleiner, je kapillaraktiver der Stoff ist. Der reziproke Wert $a = \frac{1}{c}$, die spezifische Kapillaraktivität, ist also ein Maß für die Kapillaraktivität.

Verwendet man Δ und $\lg\left(\frac{c}{c} + 1\right)$ als Koordinaten, so erhält man durch den Nullpunkt gehende Geraden, die sich nahezu decken.

Die Konstanten b und c lassen sich folgendermaßen berechnen: Offenbar entsprechen gleichen Differenzen des Δ, des Ausdrucks

$$\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = 1 - y,$$

gleiche Quotienten in den Größen $\left(\frac{c}{c} + 1\right)$. Ist

$$d = \left(\frac{c_2}{c} + 1\right) : \left(\frac{c_1}{c} + 1\right)$$

und n die Zahl der Differenzen, so gilt

$$1 - y_n = b n \ln d,$$

also

$$b = \frac{1 - y_n}{n \ln d}. \tag{3}$$

Nun ist leicht nachzuweisen, daß

$$d = \frac{\frac{c_2}{c} + 1}{\frac{c_1}{c} + 1} = \frac{c_3 - c_2}{c_2 - c_1} \tag{4}$$

ist. Um d zu berechnen, muß man in der y-c-Kurve für gleiche Differenzen des y die zugehörigen c-Werte aufsuchen und aus diesen Werten nach Gleichung (4) das d bestimmen. Dieser Wert, in Gleichung (3) eingesetzt, ergibt das b. Um c zu erhalten, löst man Gleichung

$$1 - y_n = b \ln\left(\frac{c_n}{c} + 1\right)$$

nach c auf, setzt für

$$e^{\frac{1 - y_n}{b}}$$

nach Gleichung (3) d^n ein und nimmt das Mittel aus den für die verschiedenen n-Werte berechneten c-Werten:

$$c = \frac{1}{n} \sum_{n=1}^{n=n} \frac{c_n}{d^n - 1}. \tag{5}$$

Vergleicht man die σ-c-Kurve für die zu einer homologen Reihe gehörenden Stoffe, so stößt man auf die von *J. Traube* betonte Regel, daß die

Oberflächenaktivität stark und regelmäßig mit dem Ansteigen in der homologen Reihe zunimmt, und zwar braucht man, um die gleiche Erniedrigung der Oberflächenspannung zu erzielen, von jedem in der homologen Reihe höher stehenden Stoff eine etwa dreimal kleinere Konzentration als von dem vorangehenden, um eine CH_2-Gruppe ärmeren Stoff (siehe Fig. 12, in ihr sind die Konzentrationen in Mol i. L. angegeben). Dabei ist zu beachten: Diese großen Unterschiede beruhen nicht darauf, daß die reinen Stoffe entsprechend verschiedene Oberflächenspannungen haben. Diese sind vielmehr meist sehr nahe gleich (siehe Tab. 5).

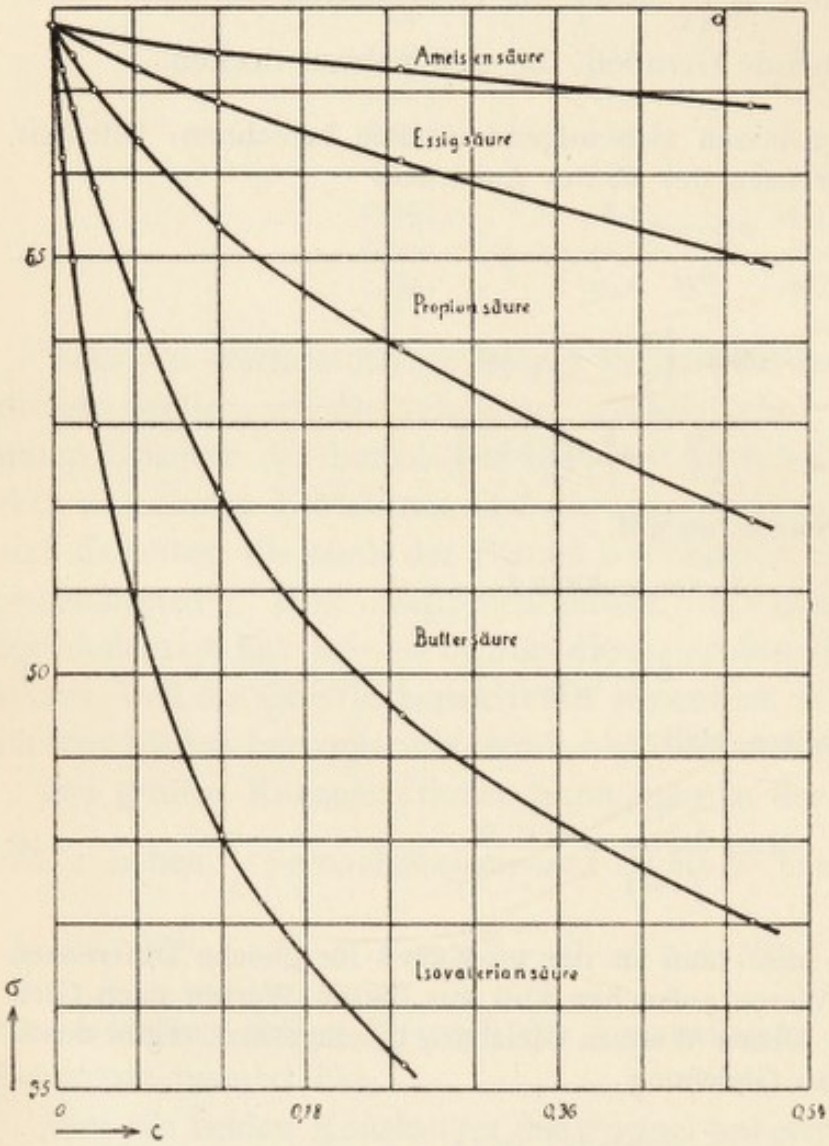


Fig. 12.

σ-c-Kurven der wäßrigen Fettsäurelösungen.

Zahlenmäßig kann man die *Traubesche* Regel mit Hilfe der Konstante c fassen. Bildet man den Quotienten

$$\frac{c_n}{c_{n+1}} = \frac{c_{n+1}}{c_n}$$

für je zwei aufeinander folgende Stoffe einer homologen Reihe, so ist dieser so gut wie konstant und hat einen Wert von ungefähr 3. Die nachfolgenden Tabellen bringen einige Beispiele. Die kapillaraktive Wirkung der höher molekularen Stoffe ist sehr stark: In einer Lösung von Nonylsäure, die nur 0,30 Millimol i. L. enthielt, also in den für den Versuch benutzten 10 ccm nur etwa 0,5 mg, war die Oberflächenspannung des Wassers um etwa 25% erniedrigt. Spuren kapillaraktiver Stoffe müssen also das σ von reinem Wasser merklich beeinflussen können.

Tabelle 21.

Traubesche Regel bei den wäßrigen Lösungen der Fettsäuren.

Stoff	b	c	o	$\frac{o_{n+1}}{o_n}$	Beobachter
Ameisensäure . .	(0,1252)	1,38	0,73	—	*J. Traube*[1]), 15°
Essigsäure	0,1252	0,352	2,84	3,9	» 15°
Propionsäure . . .	0,1319	0,112	8,93	3,1	» 15°
n-Buttersäure . . .	0,1792	0,051	19,6	2,2	*v. Szyszkowski*[2]), 18—19°
n-Valeriansäure . .	0.1792	0,0146	68,5	3,5	» 17,5°
n-Capronsäure . .	0,1792	0,0043	233	3,4	» 19°
n-Heptylsäure . .	0,2575	0,0018	555	2,4	*Forch*[3]), 18°
n-Oktylsäure . . .	0,3489	0,00045	2222	4,0	» 18°
n-Nonylsäure . . .	(0,2389)	0,00014	7144	3,2	» 18°

Tabelle 22.

Traubesche Regel bei den wäßrigen Lösungen der Alkohole und Ester.

(Messungen von *Traube* bei 15°.)

Stoff	b	c	o	$\frac{o_{n+1}}{o_n}$
Isopropylalkohol . .	0,1776	0,143	6,99	—
Isobutylalkohol . .	0,2090	0,0492	20,3	2,9
Isoamylalkohol . .	0,2019	0,0142	70,4	3,5
Methylazetat . . .	0,1571	0,185	7,43	—
Äthylazetat	0,1643	0,0456	20,95	2,95
Propylazetat . . .	0,1792	0,0157	63,5	2,9

Isomere Stoffe, namentlich höher molekulare, haben nahezu gleiches c, sie erniedrigen also das σ des Wassers etwa gleich stark (siehe Tab. 23).

Tabelle 23.

Kapillaraktivität der Lösungen isomerer Stoffe.

Stoff	b	c	o	Beobachter
n-Propylalkohol . .	0,1973	0,1515	6,60	*J. Traube*, 15°
Isopropylalkohol . .	0,1776	0,1426	6,99	» 15°
n-Valeriansäure . .	0,1792	0,0146	68,5	*v. Szyszkowski*, 17,5°
Isovaleriansäure . .	0,1792	0,0158	63,3	» 19°
Propylazetat . . .	0,1792	0,0157	63,7	*J. Traube* 15°
Äthylpropionat . .	0,1753	0,0177	56,6	» 15°

[1]) Loc. cit., S. 85. [2]) Loc. cit., S. 85. [3]) Loc. cit., S. 82.

Von konstitutiven Einflüssen verdient hervorgehoben zu werden, daß die Doppelbindung die Oberflächenaktivität allgemein erheblich herabsetzt (siehe Tab. 24).

Tabelle 24.

Einfluß der Doppelbindung auf die Kapillaraktivität.

(Messungen von *J. Traube* bei 15°.)

Stoff	b	c	a
n-Propylalkohol . .	0,1973	0,1515	6,60
Allylalkohol . . .	0,3514	0,618	1,62
Propylazetat . . .	0,1792	0,0157	63,7
Allylazetat	0,2187	0,0417	24,0
Propylamin	0,1459	0,0941	10,6
Allylamin	0,4007	0,742	1,35

Die in der ersten Auflage dieses Buches vorgeschlagene allgemein parabolische Gleichung

$$\Delta = \frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = s \cdot c^{\frac{1}{n}} \qquad (6)$$

erlaubt nur mit einer gewissen Annäherung die Berechnung der σ-c-Kurve. Sie gibt aber, graphisch dargestellt, ein anschauliches Bild der *Traubeschen* Regel und verdient, im Zusammenhang mit später zu erörternden Tatsachen erwähnt zu werden. s und $\frac{1}{n}$ sind Konstanten, von denen sich $\frac{1}{n}$ (etwa $= 0{,}7$) wenig von Stoff zu Stoff ändert, während s — die relative Erniedrigung der Oberflächenspannung für eine 1 mol. Lösung — von Stoff zu Stoff stark verschieden ist. Bildet man den Quotienten $q = \frac{s_{n+1}}{s_n}$, so drückt sich die *Traubesche* Regel darin aus, daß q nahezu konstant und rund gleich 2 ist. Statt bei gegebener Konzentration die relativen Erniedrigungen Δ zu vergleichen, wie das beim Verwenden der s-Werte der Fall ist, kann man wie bei der Formel von *v. Szyszkowski* für eine bestimmte Erniedrigung Δ die Konzentrationen vergleichen und den Quotienten $p = \frac{c_n}{c_{n+1}}$ bilden. Für die Fettsäuren ergibt sich $p = 3{,}5$

Da die *Traubesche* Regel in vielen anderen Fällen (vgl. z. B. S. 310) an der homologen Reihe der Urethane geprüft worden ist, so sei auch deren Wirkung auf die Oberflächenspannung des Wassers hier angeführt. Es liegen hierfür nur so wenige Messungen vor, daß man die Konstanten der

Szyszkowskischen Formel schlecht auswerten kann. Da sie sich aber fast alle auf eine Konzentration von 0,1 mol. beziehen, so kann man sehr wohl die q-Werte vergleichen, wie das in der nachfolgenden Tabelle geschehen ist.

Tabelle 25.

Traubesche Regel bei den wäßrigen Lösungen der Urethane [1]). $t = 18°$.

Stoff	Δ (für ein $c = 0{,}1$ Mol. i. L.)[2])	$q = \frac{\Delta_{n+1}}{\Delta_n}$
Methylurethan . . .	0,059	—
Äthylurethan . . .	0,106	1,8
Propylurethan . . .	0,185	1,75
Isobutylurethan . .	0,374	2,0

Logarithmiert man die Formel (6), so erhält man die Gleichung einer Geraden

$$\lg \Delta = \lg s + \frac{1}{n} \lg c.$$

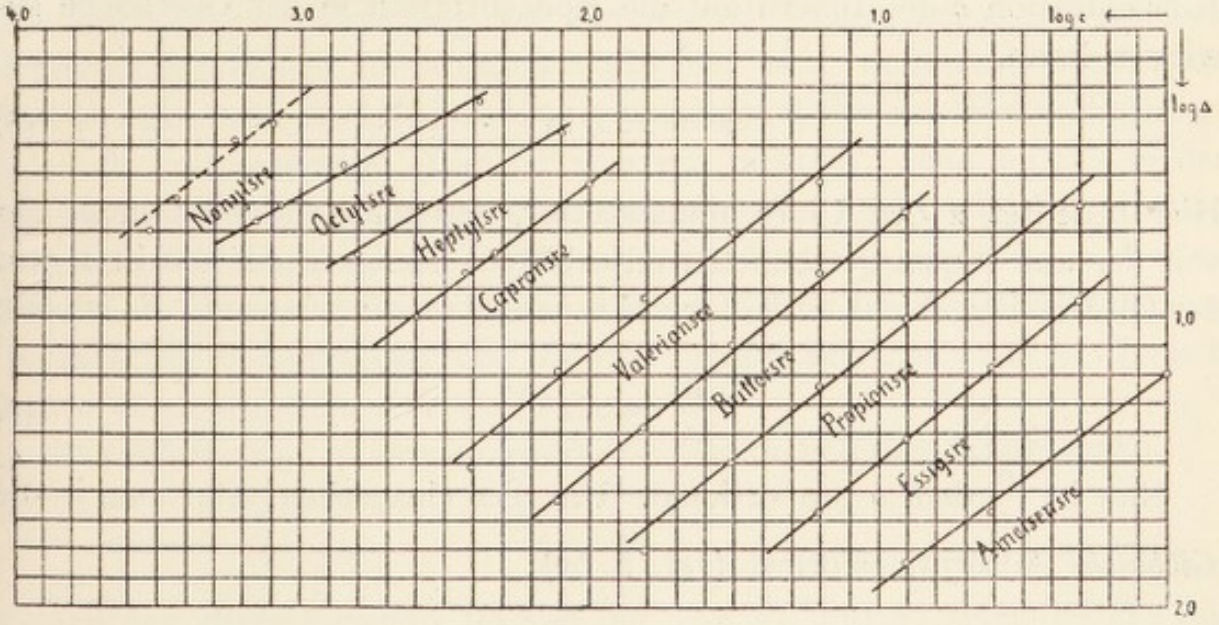


Fig. 13.
lg Δ-lg c-Kurven der wässrigen Fettsäurelösungen.

Fig. 13 stellt die lgΔ-lg$c$-Kurven für die wäßrigen Fettsäurelösungen dar; die Werte von c sind wieder Mole i. L. Man sieht, daß die Kurven zwar nicht streng gerade, sondern deutlich gegen die lg$c$-Achse konkav gekrümmt sind. Sie geben aber in ihrer regelmäßigen Parallelverschiebung beim Anstieg in der homologen Reihe ein gutes Bild der *Traubeschen* Regel [3]).

[1]) Nach Versuchen von *Rona* u. *v. Tóth*, Biochem. Zeitschr. **64**, 293 (1914).

[2]) Nur bei dem Äthylurethan war die Konzentration 0,14 Mol. i. L.

[3]) *Windisch* u. *Dietrich* [Biochem. Zeitschr. **97**, 135 (1919)] haben ihre Gültigkeit bis zur Undezylsäure nachgewiesen.

Ihre Theorie hat *Langmuir*[1]) entwickelt. Die Regel besagt offenbar, daß, während die Molargewichte der Stoffe einer homologen Reihe eine arithmetische Reihe bilden, die spezifischen Kapillaraktivitäten eine geometrische Reihe darstellen. Es gilt also

$$\mathfrak{v} = e^{\mathfrak{k} M},$$

wo $\mathfrak{k}$ eine Konstante ist, und für je zwei Stoffe einer homologen Reihe

$$\frac{\mathfrak{v}_{n+1}}{\mathfrak{v}_n} = e^{k(M_{n+1} - M_n)}. \tag{7}$$

Man betrachte mit *Langmuir* die Lösungen in solcher Verdünnung, daß auch an der Oberfläche die *van 't Hoffschen* Gesetze herrschen; aus den Adsorptionsversuchen an Gasen wird hervorgehen (vgl. S. 161), daß dieser Grenzfall sehr wohl auftreten kann. Daß auch bei großer Verdünnung die *Traubesche* Regel nicht zu gelten aufhört, lehrt andererseits Fig. 13. Es gilt nun für die Arbeit λ, die man beim Übergang eines Mols von der Konzentration c des Innern auf die Konzentration in der Oberfläche gewinnen kann,

$$\lambda = RT \ln \frac{\varkappa \mathfrak{a}}{c}. \tag{8}$$

Hier bedeutet $\varkappa$ den Umrechnungsfaktor, den man einführen muß, um von der auf 1 qcm gerechneten adsorbierten Menge $\mathfrak{a}$ auf die in 1 ccm der Oberflächenschicht enthaltene Konzentration zu gelangen. Es ist also

$$\frac{\mathfrak{a}}{c} = K e^{\frac{\lambda}{RT}}. \tag{9}$$

Nun ist $\frac{\mathfrak{a}}{c}$ dem $\mathfrak{v}$ proportional. Um dies einzusehen, setzt man in die *Gibbssche* Adsorptionsformel (vgl. S. 66)

$$\frac{\mathfrak{a}}{c} = -\frac{1}{RT}\frac{d\sigma}{dc}$$

den Wert für $\frac{d\sigma}{dc}$ ein. Gleichung (1), S. 85 ergibt

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\mathfrak{b}\sigma_M}{c + \mathfrak{c}}.$$

Für kleine Konzentrationen kann man c neben $\mathfrak{c}$ vernachlässigen; es ist also

$$\frac{\mathfrak{a}}{c} = \frac{\mathfrak{b}\sigma_M}{RT} \cdot \frac{1}{\mathfrak{c}} = \frac{\mathfrak{b}\sigma_M}{RT} \cdot \mathfrak{v}.$$

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1883 u. f. (1917).

Dies in Gleichung (9) eingesetzt und die konstanten Größen zu einer neuen Konstanten K' vereinigt, ergibt

$$\mathfrak{v} = K' e^{\frac{\lambda}{RT}}$$

und für zwei Stoffe einer homologen Reihe

$$\frac{\mathfrak{v}_{n+1}}{\mathfrak{v}_n} = e^{\frac{1}{RT}(\lambda_{n+1} - \lambda_n)}. \tag{10}$$

Aus den Gleichungen (7) und (10) folgt

$$A = \lambda_{n-1} - \lambda_n = RT\mathfrak{k}(M_{n+1} - M). \tag{11}$$

Die *Traubesche* Regel besagt also: Zwischen je zwei aufeinander folgenden Stoffen einer homologen Reihe besteht ein konstanter Unterschied in den Arbeiten, die erforderlich sind, um ein Mol des kapillaraktiven Stoffes aus der Oberfläche in die Lösung zu bringen, und zwar wächst diese Arbeit um den konstanten Betrag beim Wachsen des Molargewichtes. Eine derartig einfache Beziehung ist verständlich, wenn keine wesentlichen Unterschiede in der Hydratation vorhanden sind, und wenn ferner jede neu hinzukommende CH_2-Gruppe in derselben Weise zur Wirkung gelangt wie jede vorangehende. Dies ist aber nur denkbar, wenn sie alle in der gleichen Weise in der Oberfläche gelagert sind, d. h. die CH_2-Ketten müssen vollständig in der Oberfläche ausgebreitet sein, und dies muß auch für höhere Konzentrationen gelten bleiben, als sie bei der *Langmuirschen* Betrachtung vorausgesetzt sind, da die *Traubesche* Regel auch in ziemlich hohen Konzentrationen erfüllt ist.

Der Wert von A beträgt rund 700 Grammkalorien, wenn man

$$\frac{\mathfrak{v}_{n+1}}{\mathfrak{v}_n} = 3{,}4$$

gemäß den zuverlässigsten Werten der Tab. 21 und 22 setzt, daraus die Konstante $\mathfrak{k} = 0{,}08732$ der Gleichung (7) berechnet und diesen Wert in Gleichung (11) einsetzt.

Durch eine ähnliche Betrachtung wie auf S. 92 gelangt *Langmuir*[1]) zu einer Gleichung

$$\lambda = \lambda_0 + An \tag{12}$$

für jede zu einer homologen Reihe gehörende Stoffgruppe; hier ist n die Zahl der CH_2-Gruppen, λ_0 eine Konstante, die für jede Stoffgruppe kennzeichnend ist. Sie ist groß und positiv für die stark kapillaraktiven Stoffe, wie die tertiären Alkohole, primären Amine und Alkohole, Ester,

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1891 (1917).

Fettsäuren u. a. Sie nimmt ab und wird negativ, wenn man zu weniger kapillaraktiven Stoffen, wie den Amiden und zweibasischen Säuren, übergeht. Tab. 26 gibt die von *Langmuir* angegebenen λ_0-Werte, die für einen etwas kleineren A-Wert (625 statt 700) berechnet worden sind.

Tabelle 26.

Oberflächenarbeit λ_0 für verschiedene kapillaraktive Stoffgruppen.

Stoffgruppe	λ_0 (in g-Kalorien)
Tertiäre Alkohole . . .	+ 950
Primäre Amine. . . .	+ 600
Primäre Alkohole. . .	+ 575
Ester	+ 470
Einbasische Säuren . .	+ 473
Ketone	+ 295
Aldehyde.	+ 210
Amide.	— 510
Zweibasische Säuren . .	— 700

Es könnte wundernehmen, daß die *Traubesche* Regel sich nicht bei den reinen organischen Flüssigkeiten zu erkennen gibt; deren Oberflächenspannung ist ja nahezu gleich (siehe Tab. 5). *Langmuir*[1]) und *Harkins*[2]) erklären dies folgendermaßen: Flüssigkeiten, deren Moleküle reichlich Restvalenzen besitzen, haben große Oberflächenspannungen, solche, die weitgehend abgesättigt sind, kleine. Dies deshalb, weil an der Grenze der Flüssigkeit die Restvalenzen, die im Innern den Binnendruck bedingen, in den Dampfraum ragen, in ähnlicher Weise, wie dies später (vgl. S. 165) bei den festen Stoffen noch näher erörtert wird; je nachdem diese herausragenden Valenzkräfte groß oder klein sind, ist es auch die potentielle Energie der Oberfläche, also die Oberflächenspannung. Bei Flüssigkeiten, wie etwa organischen Stoffen, deren Moleküle neben ungesättigten Gruppen, wie der *COO*-, der *CO*-Gruppe oder einer Doppelbindung, auch weitgehend gesättigte haben, wie die CH_3-Gruppe, werden sich die Moleküle an der Oberfläche so lagern, daß die CH_3-Gruppe nach außen steht, weil dies die kleinstmögliche Oberflächenspannung bedingt. In den reinen Flüssigkeiten werden sich demnach, im Gegensatz zu den verdünnten wäßrigen Lösungen der betreffenden Stoffe, die Moleküle senkrecht zur Oberfläche stellen, die CH_3-Gruppe nach außen; daher die nahezu gleichen Werte des σ bei den

[1]) Met. chem. Eng. **15**, 469 (1916); Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).

[2]) *Harkins, E. C. H. Davies* u. *G. L. Clark*, ebendort **39**, 354, 541 (1917); *Harkins* u. *H. H. King*, ebendort **41**, 970 (1919); *Harkins, G. L. Clark* u. *Roberts*, ebendort **42**, 700 (1920).

reinen Stoffen. In den verdünnten Lösungen dagegen liegen — wie eben auseinandergesetzt — die Moleküle mit der ganzen Länge ihrer Ketten in der Oberfläche, und die Arbeit λ wie die Oberflächenspannung σ ändern sich demgemäß stark mit der Länge der Kette.

Bei den anorganischen Salzen fand sich umgekehrt ein Parallelismus zwischen dem Verhalten der geschmolzenen Salze und der wäßrigen Lösungen. Man darf daraus schließen, daß solche Unterschiede in der Lagerung bei ihnen nicht vorhanden sind, und daß die Stärke der Restvalenzen sowohl bei geschmolzenen Salzen wie in Lösung zur Geltung kommt.

Es leuchtet ein, daß eine Beziehung zwischen der Kapillaraktivität der wässrigen Lösungen dieser Stoffe und ihrem Lösebestreben[1]) im Wasser vorhanden sein muß. Ist λ groß, kostet es viel Arbeit, den Stoff aus der Oberfläche ins Innere zu bringen, so ist er sehr kapillaraktiv und wird wenig löslich sein; bei kleinem λ ist umgekehrt der Stoff wenig kapillaraktiv und besser löslich. Wie die Oberflächenaktivität in der homologen Reihe ansteigt, sinkt das durch die Löslichkeit gekennzeichnete Lösebestreben, wenn auch nicht mit derselben verhältnismäßig strengen Regelmäßigkeit der *Traubeschen* Regel, immerhin insofern auch ähnlich, als von Stoff zu Stoff die Löslichkeit im Wasser um ein Mehrfaches abnimmt. Auch darin äußert sich die Beziehung zwischen Oberflächenaktivität und Lösebestreben, daß die ungesättigten Verbindungen entsprechend ihrer geringen Kapillaraktivität auch wasserlöslicher sind. Daß die Regelmäßigkeit in der Löslichkeit minder scharf ausgeprägt ist, rührt wohl daher, daß man beim Vergleich der Kapillaraktivität verdünnte Lösungen berücksichtigt, beim Vergleich der Löslichkeit dagegen in das Gebiet der konzentrierten Lösungen hineingelangt.

Die durch kleine Mengen kapillaraktiver Stoffe bewirkte starke Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers macht sich bei verschiedenen Erscheinungen bemerkbar und führt zu mancherlei Anwendungen. So beruht darauf die lebhafte Bewegung, in die eine Wasseroberfläche gerät, wenn sie von Ätherdampf berührt wird: Die Erniedrigung des σ vollzieht sich nicht an jeder Oberflächenstelle gleich stark, und so

[1]) Es ist richtiger, dies allgemeinere Wort statt des Ausdrucks »Löslichkeit« zu verwenden. Denn bei dem Begriff der »Löslichkeit« handelt es sich um ein Gleichgewicht bei Gegenwart des festen Stoffes, während hier allgemeiner von der Neigung des Stoffes die Rede ist, in eine Phase einzutreten, wie sie sich auch — ohne Anwesenheit des Bodenkörpers — bei der Verteilung zwischen zwei Phasen äußert. Das Wort »löslich« darf wohl in diesem allgemeinen Sinne verwendet werden.

wird Flüssigkeit von einer Stelle mit kleiner Spannung an eine mit größerer hingezogen. Die gleiche örtliche Verschiedenheit des σ bedingt die lebhafte Bewegung, die kleine Kampferstückchen auf einer reinen Wasseroberfläche ausführen. Daß die Erniedrigung des σ durch Kampferdampf die Schuld trägt, nicht etwa kapillarelektrische Vorgänge, geht daraus hervor, daß eine unmittelbare Berührung des Kampfers mit dem Wasser nicht notwendig ist: Die Bewegung tritt auch auf, wenn das Kampferstück auf einem leichten Glimmerplättchen liegt[1]). Ähnliche Bewegungen zeigen die Körnchen von vielen oberflächenaktiven und flüchtigen Stoffen, wie Benzoesäure, Atropin, zerriebene Blüten und Blätter, die flüchtige Öle enthalten (die Blüten der Kamille, die Blätter der Minze, des Rosmarins u. a.)[2]), dann auch Körnchen der Propionate und Butyrate des Silbers, Bariums u. a. m.[3]), bei denen kleine Mengen hydrolytisch abgespaltener Fettsäure genügen, um die starken örtlichen Oberflächenspannungsverschiedenheiten zu erzeugen.

Auch das sogenannte »Tränen« alkoholreicher Weine ist eine Folge der starken Veränderlichkeit des σ mit der Konzentration[4]). Der obere Teil des Glases, das mit dem Wein nicht voll angefüllt ist, wird von der Flüssigkeit nur benetzt. Diese benetzende Schicht unterliegt ihrer großen Oberfläche gemäß einer kräftigen Verdampfung, und es verschwindet namentlich Alkohol aus ihr. Es hinterbleibt demgemäß eine alkoholärmere Flüssigkeit mit größerer Oberflächenspannung. Diese zieht sich infolge der größeren Spannung zu Tropfen zusammen, die wie Tränen an der Wand des Glases herabfließen, während benachbarte Stellen der Wand von frischer Flüssigkeit, die aus der Masse des Weines stammt, von neuem benetzt werden.

Vielfach verwertet man in der Technik wie im Laboratorium die Oberflächenspannung kapillaraktiver Lösungen zur Bestimmung ihres Gehaltes. Dazu benutzt man oft das Stalagmometer, das rasch und handlich die Tropfenzahl zu bestimmen erlaubt.

Will man eine verunreinigte Oberfläche oder eine Lösung von einem kapillaraktiven Stoff befreien, so kann man nach *Nansen*[5]) und Frl. *Pockels*[6])

---

[1]) *Tomlinson*, Chem. News **52**, 50 (1885).

[2]) *Liégeois*, Arch. d. Physiol. **1**, 35, 236 (1868).

[3]) *Lescœur*, Bull. Soc. Chim. (2), **24**, 270 (1876). Siehe auch *Gattermann* [Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1484 (1885)] über das entsprechende Verhalten von Kriställchen aromatischer Diamine.

[4]) *James Thomson*, Rep. of the Brit. Assoc. 1855, Rep. 2, S. 16.

[5]) Norw. Northpolar-Exped. Scient. papers, Heft 10 (1900).

[6]) Nature **43**, 437 (1891); **46**, 418 (1892); **48**, 152 (1893); **50**, 223 (1894); Die Naturwissenschaften **5**, 137, 149 (1917).

die Oberfläche immer wieder mit einem Filtrierpapier abstreichen, oder man filtriert durch Kohle. Bei letzterem Verfahren vor allem ist zu beachten, daß dabei auch andere gelöste Stoffe durch Adsorption entfernt werden können, und demgemäß die Konzentration verändert wird.

Häufig ist es erwünscht, die Oberfläche in bewußter Weise in ihrem Gehalt an kapillaraktivem Stoff zu ändern. Hierzu benutzt Frl. *A. Pockels*[1]) folgende Anordnung: Man füllt die Flüssigkeit in einen rechteckigen Glas- oder Metalltrog bis zum Rand und unterteilt die Oberfläche durch gut eingepaßte, verschiebbare Glasstreifen. Diese müssen genügend hoch über die Flüssigkeitsoberfläche herausragen und oben völlig unbenetzbar sein. Verunreinigt man jetzt die Oberfläche auf der einen Seite des Glasstreifens, etwa mit einer schwer löslichen Fettsäure, so kann man durch Verschieben des Streifens das verunreinigte Oberflächenstück nach Belieben vergrößern oder verkleinern, und die Fettsäure in der Oberflächenschicht verdünnen oder konzentrieren. Die Grenze der verunreinigten Schicht erkennt man daran, daß reines Kohle- oder Talkpulver, mit dem man die reine Flüssigkeitsfläche bestreut hatte, von der Ölschicht zurückgedrängt wird (vgl. S. 426). Dies Verfahren ist von *Devaux*[2]) und *Langmuir*[3]) weiter ausgebildet worden.

Zum Erzeugen einer möglichst frischen, reinen Flüssigkeitsoberfläche dient der *Röntgensche* Doppeltrichter[4]), in dem die Flüssigkeit im inneren Trichter aufsteigt, über dessen Rand tritt und im äußeren Trichter abfließt.

Die Oberflächenspannung von Lösungen mehrerer Stoffe.

Was die Lösungen von mehr als einem Stoff anlangt, so liegen für die oberflächeninaktiven Lösungen der anorganischen Salze in Wasser Untersuchungen von *Rother*[5]), dann auch von *Whatmough*[6]) vor. Bei dem geringen Einfluß, den Salze auf die Spannung des Wassers ausüben, ist es nicht erstaunlich, daß eine aus der Mischungsregel abgeleitete Formel die beobachteten Ergebnisse ausreichend darstellt. Ist also $\sigma_{1\,2}$ die Oberflächenspannung der gemischten Lösung, σ_1 und σ_2 die der beiden Lösungen vor dem Vermischen, so gibt

$$\sigma_{1\,2} = n_1 \sigma_1 + n_2 \sigma_2$$

[1]) Loc. cit., S. 96.

[2]) Journ. d. Phys. (4), **3**, 450 (1904); (5), **2**, 699, 891 (1912); Repert. of the Smithson. Instit. 1913, S. 261.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1869 u. f. (1917).

[4]) Wied. Ann. **46**, 152 (1892).

[5]) Wied. Ann. **21**, 576 (1884).

[6]) Loc. cit., S. 31.

den genannten Zusammenhang wieder; n_1 und n_2 sind die je von den beiden Lösungen verwandten Bruchteile, die Verhältnisse der Einzelvolume zu dem nachträglichen Gesamtvolum. Die Summe beider ist natürlich stets gleich 1.

Aber auch bei den oberflächenaktiven Lösungen läßt sich weitgehend nach den Versuchen von *v. Szyszkowski*[1]) unter bestimmten Voraussetzungen die Mischungsregel anwenden. Sie gilt nämlich, wenn man kapillaräquivalente Lösungen betrachtet. Kapillaräquivalent sind solche, die eine gleiche Erniedrigung der Oberflächenspannung bewirken. Berücksichtigt man etwa die wäßrigen Lösungen der Fettsäuren, so sind nach S. 85 diejenigen Lösungen zweier in der homologen Reihe aufeinander folgenden Säuren kapillaräquivalent, für die die Beziehung

$$c_1 = \frac{c_1}{c_2} c_2 = \mathfrak{h}\, c_2$$

besteht. Die Anzeiger 1 und 2 gelten für die niedrigere bzw. höhere der beiden Säuren. Hat man nun ein Gemisch zweier beliebiger — nicht kapillaräquivalenter — Lösungen, deren Konzentrationen ursprünglich c'_1 und c_2' waren, so ist die Erniedrigung der Oberflächenspannung in der gemichten Lösung derart, als wäre sie von einer Konzentration $c_{1\,2}$ der Säure 1 bewirkt, für die die Beziehung

$$c_{1\,2} = n_1 c'_1 + n_2 \mathfrak{h} c'_2$$

gilt; n_1 und n_2 sind wiederum die in Frage kommenden Bruchteile. Es folgt aus dieser Beziehung: Waren die Ausgangslösungen von vornherein kapillaräquivalent, war also $c_1' = \mathfrak{h}\, c_2'$, so ergibt die ebengenannte Gleichung $c_{1\,2} = c_1'$, d. h., die Konzentration im Gemisch wirkt wie die der Ausgangslösung, die Oberflächenspannung des Gemisches ist also gleich der der Ausgangslösungen. Wir haben daher den Satz: Zwei Lösungen gleicher Oberflächenspannung geben, in jedem Verhältnis gemischt, wieder Lösungen von der Oberflächenspannung der Ausgangslösungen, ein Satz, den *v. Szyszkowski* bestätigen konnte.

Die eben ausgesprochenen Regeln müssen nun insofern eingeschränkt werden, als sie nur streng gelten, solange für die betreffenden Stoffe genau das gleiche kapillare Verdünnungsgesetz besteht; die $\mathfrak{h}$-Werte müssen gleich sein. Dies ist nun, wie die Tab. 21—24, S. 89 zeigen, nicht durchweg der Fall; man erhält dementsprechend unter Umständen Abweichungen von dem einfachen Verhalten. Liegen die Konzentrationen verschieden, so

[1]) Loc. cit., S. 85.

ist auch damit zu rechnen, daß der eine kapillaraktive Stoff den anderen aus der Oberfläche verdrängt. Die bisher vorliegenden, nicht sehr eindringenden Versuche[1]) sprechen dafür, daß dies zutrifft.

Besondere Aufmerksamkeit verdienen Gemische von kapillaraktiven und -inaktiven Stoffen. Versuche in dieser Richtung stammen namentlich von *Worley*[2]) und *Berczeller*[3]). *Worley* maß die Oberflächenspannung einer wäßrigen Anilinlösung, die steigende Mengen Kochsalz enthielt. Obwohl *NaCl* allein das σ des Wassers erhöht (siehe Tab. 15, S. 78), erniedrigt sein Zusatz erheblich das σ der Anilinlösung, wie Tab. 27 zeigt. Hier

Tabelle 27.

Beeinflussung der Oberflächenspannung von wäßrigen Anilinlösungen durch *NaCl*. Gehalt der Anilinlösung 0,183 Mol. i. L. $t = 20^{\circ}$.

Konzentration der *NaCl*-Lösung (Mol i. L.)	σ
$\frac{1}{\infty}$	54,8
0,6836	51,8
1,367	49,6
2,051	47,8
2,894	45,9
3,418	45,8

sind wieder Kapillaraktivität und Lösebestreben einander antibat: Das Kochsalz erniedrigt die Löslichkeit des Anilins und erhöht demgemäß die Kapillaraktivität seiner Lösung, weil es jetzt mehr Arbeit kostet, Anilin aus der Oberfläche in das Innere der Flüssigkeit zu bringen. Zum gleichen Ergebnis gelangt *Berczeller* bei Messungen an kapillaraktiven Stoffen wie Phenol, α-Naphthol, Thymol u. a. in Lösungen, die *NaCl*, *KCl*, NH_4Cl oder K_2SO_4 enthalten.

Berczeller weist noch darauf hin, daß in gesättigten Lösungen von Stoffen wie Menthol, Phenol oder Kampfer, die Oberflächenspannung praktisch die gleiche bleibt, mag man auch Salz im Wasser auflösen; die eben beschriebene Erniedrigung des σ wird nicht beobachtet, voraussichtlich, weil die Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes an der Oberfläche durch die Gegenwart des Salzes nicht weiter erhöht werden kann. In gesättigten Salzlösungen, z. B. solchen von $(NH_4)_2SO_4$, wird,

[1]) *Berczeller*, Kolloidzeitschr. **23**, 31 (1918).
[2]) Journ. Chem. Soc. **105**, 263—264 (1914).
[3]) Biochem. Zeitschr. **66**, 173 (1914).

wie *Berczeller* zeigt, die Löslichkeit dieser kapillaraktiven, in Wasser schwer löslichen Stoffe so gering, daß die Oberflächenspannung nicht mehr verändert wird, auch wenn man die genannten Stoffe in der Salzlösung erwärmt.

Bei der eben geschilderten Beeinflussung der Oberflächenspannung kapillaraktiver Stoffe durch Elektrolyte hat man es mit einem lyotropen Einfluß der Salze zu tun, wie er sich auch bei der Löslichkeitsbeeinflussung schwer löslicher Stoffe u. a. m. äußert (vgl. S. 107); er macht sich, wie es meist bei diesen lyotropen Einflüssen der Fall ist, erst in etwas größeren Konzentrationen bemerkbar. Nun beobachtet man nach *Windisch* und *Ph. Osswald*[1]) bei wäßrigen Fettsäurelösungen eine Beeinflussung der Oberflächenspannung durch Säuren in ziemlicher Verdünnung, wobei es unverkennbar auf eine Veränderung der Dissoziation der Fettsäure ankommt. Während das σ einer wäßrigen Oktylalkohollösung durch Zusatz einer verdünnten *HCl*- oder *NaOH*-Lösung nur ebenso stark geändert wird, wie wenn man das gleiche Volum Wasser zusetzt, bedingt ein Zusatz von Salzsäure in der gleichen Konzentration zu einer Nonylsäurelösung ein merkliches Sinken der Oberflächenspannung; daß ein Zusatz von *NaOH* sie erhöht, ist verständlich, weil ja das entstehende Salz viel weniger kapillaraktiv ist als die Säure. Gibt man Säuren verschiedener Stärke zu der Nonylsäurelösung, so geht die Erniedrigung der Oberflächenspannung parallel mit der Stärke der zugesetzten Säure, ja es läßt sich das Verhalten zahlenmäßig unter der Annahme berechnen, daß neben der Oberflächenaktivität der nichtdissoziierten Nonylsäure die des $H^{\cdot}$-Ions und des Nonylat-Ions vernachlässigt werden kann. Es bedingt also diejenige Konzentration an Essigsäure die gleiche Erniedrigung des σ wie eine solche an Ameisensäure oder Salzsäure, die gleiche Mengen undissoziierter Nonylsäure nach dem Massenwirkungsgesetz entstehen läßt. Entsprechend dem Zurückdrängen der Dissoziation der Nonylsäure wird auch durch Zusatz von Natriumnonylat das σ einer Nonylsäurelösung erniedrigt; eine Beobachtung, die schon früher *v. Szyszkowski*[2]) gemacht hat, nämlich daß das σ einer Lösung von Isovaleriansäure durch ihr selbst nur schwach kapillaraktives Bariumsalz stärker erniedrigt wird, als es der Summe der Einzelwirkungen entspricht. Übrigens wird die geringe Erniedrigung des σ des Wassers in reinen Lösungen der fettsauren Salze von *Windisch* und *Ph. Osswald* auf eine hydrolytische Abspaltung von Fettsäure zurückgeführt.

---

[1]) Nach unveröffentlichten Versuchen; siehe auch *Windisch* u. *Dietrich*, Kolloidzeitschr. **26**, 193 (1920).

[2]) Loc. cit., S. 85.

Auf Grund dieser Erfahrungen wird im folgenden ganz allgemein angenommen, daß auch an anderen Grenzflächen wesentlich nur die nichtdissoziierten Fettsäuren (oder nichtdissoziierten Amine) adsorbiert werden, nicht ihre Ionen. Es hätte auch deshalb beim Vergleich der Kapillaraktivität der Fettsäuren (vgl. S. 89) ihre Dissoziation berücksichtigt werden sollen. Aber bei den Gliedern, auf die es gerade ankommt, ist die Dissoziationskonstante noch nicht gemessen worden.

Die experimentelle Prüfung des Gibbsschen Adsorptionsgesetzes.

In den kapillaraktiven Lösungen ist die Abnahme der Oberflächenspannung mit der Konzentration so groß, daß man eine merkliche positive Adsorption erwarten muß. Die absoluten adsorbierten Mengen bleiben allerdings klein. So würde sich z. B. für die stark kapillaraktive Nonylsäurelösung nach der *Gibbsschen* Formel (S. 66) bei einer Konzentration von 0,0005 Mol i. L. eine adsorbierte Menge von rund 1.10^{-9} Mol pro qcm berechnen, d. h. von etwa $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ g. Man müßte also eine recht große Oberfläche in einer kleinen Menge Lösung erzeugen, wenn man in der wesentlich im Schaum enthaltenen Oberflächenschicht oder in der zurückgebliebenen Flüssigkeit eine durch Adsorption bewirkte Konzentrationsänderung nachweisen wollte. Eine große Oberfläche zu erzeugen, bleibt aber für die Grenzfläche flüssig-gasförmig eine schwierige Aufgabe. Die leichte Beweglichkeit der Flüssigkeitsteile gegeneinander führt zu einer raschen Herstellung der kleinsten Oberfläche und erschwert so jede Beobachtung der Adsorption.

Immerhin war es schon früh Frl. *Benson*[1]) gelungen nachzuweisen, daß bei einer wäßrigen Amylalkohollösung, die von selbst stark schäumt, der abgetrennte Schaum einen höheren Gehalt an Amylalkohol hat als die ursprüngliche Lösung (0,0394-molar gegen 0,0375-molar). Der Oberflächenüberschuß ist positiv, was ja die Theorie für eine so stark oberflächenaktive Lösung, wie es die wäßrige Lösung des Amylalkohols ist, fordert.

Halb quantitative Messungen haben dann namentlich *Donnan* und *Barker*[2]) angestellt. Sie ließen ein größeres Luftvolum in feinen Blasen durch eine längere Flüssigkeitssäule aufsteigen, die mit einer wäßrigen

[1]) Journ. physic. Chem. **7**, 532 (1903). Weniger eindeutig sind Messungen von *Zawidzki* [Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 77 (1900); **42**, 612 (1903)], der ähnliche Versuche mit wäßrigen Lösungen von Salz- und Essigsäure ausführte. Da diese von selbst nicht schäumen, setzte er, was kaum einwandfrei ist, etwas Saponin hinzu, das ja ein starkes Schäumen verursacht. Der Oberflächenüberschuß war positiv.

[2]) Loc. cit., S. 86.

Nonylsäurelösung gefüllt war. Die Flüssigkeitssäule war ähnlich wie eine Destillierkolonne durch eingesetzte Rohrstücke in eine Anzahl Abteilungen geteilt, durch die die Blasen langsam perlten. Es wurde damit erreicht, daß sich die Konzentrationsänderungen möglichst nur auf die untersten Abteilungen beschränkten, und daß nicht der oben beim Zusammenfließen der Blasen wieder abgegebene adsorbierte Stoff durch Rückdiffusion störend wirkte. Der Gehalt der Lösung in den verschiedenen Abteilungen wurde mit Hilfe der Tropfenzahl bestimmt, eine Methode, die sich bei der starken Änderung des σ mit der Konzentration der Nonylsäure durchaus empfiehlt. Es wurde natürlich ausdrücklich nachgewiesen, daß der Verlust durch Verdampfen der Nonylsäure nur einen kleinen Bruchteil der beobachteten Konzentrationsänderung ausmachte.

Die Ergebnisse der Messungen finden sich in der nachfolgenden Tabelle. Unter c steht einfach die Anfangskonzentration der Nonylsäure, die als Gleichgewichtskonzentration angesehen werden kann, da die durch die Adsorption bedingte Änderung nur Bruchteile von 1% ausmacht; Γ (ber.) ist die aus der *Gibbsschen* Adsorptionsformel berechnete, an der Grenzfläche verdichtete Menge. Γ (beob.) und Γ (ber.) stimmen so weit überein, daß man sagen kann, die *Gibbssche* Formel ist der Größenordnung nach erfüllt. Man kann aus diesen Ergebnissen nicht sicher schließen, in welcher Weise die adsorbierte Menge von der Konzentration in der Lösung abhängt, so daß diese Frage erst an einer späteren Stelle (vgl. S. 232) erörtert wird.

Tabelle 28.

Adsorption von Nonylsäure an der Grenzfläche Wasser-Luft. $t = 16{,}5°$.

c (Millimol. i. L.)	Γ (beob.) Mikromol[1]) pro qcm	Γ (berech.)[2]) nach Messungen des σ von *Donnan* u. *Barker* bei 16,5°	Γ (berech.) nach Messungen des σ von *Forch*[3]) bei 18°
0,154	0,00060	0,00035	0,00037
0,316	0,00096	0,00072	0,00078
0,480	0,00069	0,00080	0,00100
0,509	0,00058	—	0,00103

Für die wäßrigen Lösungen der anorganischen Salze ist nach der Theorie eine negative Adsorption zu fordern, die Oberflächenschicht muß also aus einer verdünnten Lösung bzw. aus reinem Wasser bestehen, eine Folgerung,

[1]) Mikromol = Millionstel Mol.

[2]) Die Dissoziation der Nonylsäure ist nicht berücksichtigt.

[3]) Loc. cit., S. 82; diese Versuche sind hier mit aufgeführt, weil sie die Berechnung des Γ auch bei der höchsten Konzentration erlauben.

die bereits *E. Warburg*[1]) gezogen hat. Experimentell nachgewiesen wurde dies noch nicht. Es spricht aber nach *Lenard*[2]) dafür die Tatsache, daß beim Verdampfen wäßriger Salzlösungen keine elektrischen Ladungen in den Gasraum gelangen. Mir scheint damit schwer zu vereinbaren, daß die Oberflächenspannung der Salzlösungen nicht weitgehend unverändert bleibt, sondern eben doch deutlich zunimmt[3]).

Der Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspannung von Lösungen.

Unter Lösungen sind hier natürlich alle Flüssigkeiten zu verstehen, die mehr als eine Molekelart enthalten, namentlich auch assoziierte Flüssigkeiten. Bei der Beeinflussung der Oberflächenspannung einer Lösung durch die Temperatur ist zu unterscheiden, ob sich das Gleichgewicht zwischen den in der Lösung enthaltenen Molekelarten stark verschiebt oder nicht. Mit einer starken Verschiebung muß man z. B. rechnen, wenn sich die Löslichkeit des gelösten Stoffes mit wachsender Temperatur erheblich verändert, während die Verschiebung im allgemeinen gering ist, wenn die Löslichkeit nur wenig temperaturempfindlich ist. Tritt keine oder nur eine geringe Verschiebung des Gleichgewichtes ein, so ist die Abhängigkeit des σ von der Temperatur der bei Flüssigkeiten, die nur eine Molekelart enthalten, ähnlich; es genügt also auch hier für eine Lösung von gegebener Konzentration eine Gleichung

$$\sigma_t = \sigma_o [1 - \gamma (t - t_o)].$$

Da die γ-Werte für verschiedene Flüssigkeiten, vor allem bei denen, die sich vollständig mischen (vgl. Tab. 6), nicht sehr verschieden sind, so entspricht es den Erwartungen, daß die γ-c-Kurven geradlinig oder schwach durchgebogen zwischen den Endwerten der γ für die reinen Flüssigkeiten verlaufen. Man erhält also, wenn man die σ-c-Kurven für verschiedene Temperaturen vergleicht, eine Folge von Linien, die sich nur wenig voneinander unterscheiden. In einer 1-normal-$NaNO_3$-Lösung hat das γ z. B. einen Wert von 0,0016 gegen 0,0020 bei reinem Wasser[4]).

Von oberflächenaktiven Lösungen gehört nach *Worley*[5]) die Lösung von Isobutylalkohol in Wasser zu dieser Gruppe; das σ sinkt bei ver-

---

[1]) Wied. Ann. **41**, 14 (1890).

[2]) Sitzungsber. d. Akad. Heidelberg **5**, A (1914); 29. Abh., S. 19.

[3]) Über Gründe, die dafür sprechen, daß in äußerst verdünnten Salzlösungen eine positive Adsorption statthat, siehe S. 381.

[4]) Nach den Messungen von *Pann*, loc. cit., S. 79 berechnet.

[5]) Journ. Chem. Soc. **105**, 260 (1914).

schiedenen Konzentrationen mit der Temperatur bei nur wenig sich änderndem γ-Wert.

Die Betrachtungen von *Eötvös* auf diese Lösungen anzuwenden, ist grundsätzlich nicht einwandfrei, weil infolge der Adsorption die Zusammensetzung der Oberflächenschicht eine andere ist als die der Lösung in Masse. Immerhin tritt bei Flüssigkeiten mit kleinem σ wegen der Kleinheit des $\frac{d\sigma}{dc}$ die Adsorption so in den Hintergrund, daß es nicht wundernehmen kann, wenn hier die genannte Regel weitgehend gültig bleibt. So fanden *Ramsay* und *Aston*[1]) und *Pekár*[2]), daß man für Gemische von organischen normalen Flüssigkeiten denselben Temperaturkoeffizienten $k = 2{,}1$ für die molekulare Oberflächenenergie erhält, wenn man als Molargewicht der Lösung das mittlere Molargewicht einführt; also

$$M_{\text{Lösung}} = \frac{n_A M_A + n_B M_B}{n_A + n_B},$$

wo M_A und M_B die Molargewichte der Flüssigkeit, n_A und n_B die Molekülzahlen bedeuten. Mit gebotener Vorsicht wird es auch angehen, bei Lösungen zweier Flüssigkeiten mit kleinem σ, wie Anilin-Phenol, Anilin-Nitrophenol u. a., aus Abweichungen von diesem einfach additiven Verhalten auf das Bestehen von Verbindungen zu schließen[3]).

Bei Lösungen, in denen sich das Gleichgewicht zwischen den Molekelarten stark mit der Temperatur verschiebt, muß man mit einem viel mannigfaltigeren Verhalten der σ-t-Kurven rechnen. So unterscheiden sich Lösungen von Anilin bzw. Phenol in Wasser recht auffallend von den oben erwähnten Lösungen von Isobutylalkohol in Wasser. Bei beiden nimmt die Löslichkeit in Wasser mit wachsender Temperatur stark zu, bei Anilin von 0,333 Mol i. L. bei 20° auf 0,773 Mol i. L. bei 100°, bei Phenol von 0,893 Mol i. L. bei 20° auf 3,82 Mol i. L. bei 68,8°, während sich beim Isobutylalkohol die Löslichkeit nur von 1,215 Mol i. L. bei 20° auf 1,08 Mol

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 89 (1894); Proc. Roy. Soc. **56**, 182 (1894); siehe auch *Padoa* u. *Matteucci*, Atti R. Accad. d. Lincei (5) **23**, II, 590 (1915).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 433 (1902).

[3]) *Kremann* u. *R. Ehrlich*, Wien. Monatshefte **28**, 863 (1907); *Kremann* u. *E. Philippi*, ebendort **29**, 891 (1908). Wie sich ganz allgemein die Gegenwart von Verbindungen bei der Prüfung der *Eötvösschen* Regel geltend machen kann, zeigen Versuche von Frl. *Przykuska* [Journ. d. Chim. Phys. **7**, 511 (1911)]: Mißt man das σ von im Vakuum destilliertem Diphenylamin im Vakuum, so erhält man ein normales k; hat man aber an der Luft destilliert, so findet man einen kleineren Wert für k, auch wenn man das σ im Vakuum bestimmt.

i. L. bei 100° ändert. *Worley*[1]) fand nun bei verdünnten Anilinlösungen noch ein Sinken des σ mit wachsender Temperatur, bei konzentrierteren dagegen (über 0,215 Mol i. L.) ein Wachsen des σ mit der Temperatur. Beim Phenol beobachtete er gleichfalls bei verdünnteren Lösungen ein Sinken des σ mit der Temperatur, bei größeren Konzentrationen (über 0,35 Mol i. L.) geht das σ durch ein Minimum (bei 40—50°), um bei höheren Temperaturen anzusteigen[2]). Es ist dies durchaus verständlich: Größere Löslichkeit heißt größere Verwandtschaft zwischen dem gelösten Stoff und Wasser, demgemäß geringere Neigung, ihn aus dem Innern der Flüssigkeit zu verdrängen, also geringere Kapillaraktivität, höhere Oberflächenspannung.

Bei assoziierten Flüssigkeiten trifft man weitere Beispiele von derartigen ungewöhnlichen σ-t-Kurven. Ein solcher Fall ist der flüssige Schwefel; er ist ja in verschiedener Hinsicht das Urbeispiel einer Flüssigkeit geworden, in der verwickelte chemische Gleichgewichte vorliegen. Nach *Zickendraht*[3]) sinkt das σ des Schwefels vom Schmelzpunkt 114,5°[4]) aus ganz wenig bis etwa 59 dyn/cm bei 160°, steigt dann bis 118 bei 250°, sinkt wiederum bis 59 bei 300°, um schließlich bis zum Siedepunkt noch weiter bis 44 zu fallen. Die σ-t-Kurve hat also ein ausgeprägtes Maximum, wie es auch bei den eben erwähnten Lösungen von Anilin und Phenol in Wasser bei höheren Temperaturen auftreten muß. Da sich die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Schwefelmolekülen keineswegs glatt einstellen, sondern in erheblichem Maße von Fremdstoffen abhängen[5]), so ist es durchaus verständlich, daß Ergebnisse verschiedener Forscher[6]) stark voneinander abweichen, und daß Beobachtungen bei steigender oder sinkender Temperatur, nach längerem oder kürzerem Kochen, bei Gegenwart von Katalysatoren, wie NH_3, SO_2 u. a., ganz verschiedene σ-Werte liefern. Offenbar hat aber die eine bei höherer Temperatur auftretende Form des Schwefels eine große Oberflächenspannung. Übrigens ändern sich auch, wie verständlich, die übrigen Grenzflächenspannungen mit der Temperatur, so daß sich demgemäß auch die Benetzungsfähigkeit mit ihr ändert. Nach *Rudge*[6]) benetzt Schwefel vom Schmelzpunkt bis etwa 160°

---

[1]) *Worley*, Journ. Chem. Soc. **105**, 264 u. f. (1914).

[2]) Offenbar muß in diesen Fällen die σ-t-Kurve ein Maximum zeigen, denn beim kritischen Punkt muß die Oberflächenspannung wieder Null werden.

[3]) Ann. d. Physik (4), **21**, 141 (1906).

[4]) Natürlicher Erstarrungspunkt des monoklinen Schwefels.

[5]) Siehe *A. Smith* u. *W. B. Holmes*, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 257 (1906); *Fr. Hoffmann* u. *Rothe*, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 117 (1906).

[6]) Siehe vor allem *Capelle*, Bull. Soc. Chim. (4), **3**, 764 (1908); *Rudge*, Proc. Cambridge Phil. Soc. **16**, 55 (1911).

Glas schlecht, während er oberhalb dieser Temperatur zunehmend besser benetzt. *Zickendraht* hat zweckmäßigerweise für die Messung des σ ein möglichst vom Randwinkel unabhängiges Verfahren (Blasendruck) gewählt. Ähnliche Erscheinungen — anomaler Temperaturkoeffizient, Abhängigkeit des σ von der Vorbehandlung — fanden *Walden* und *Swinne*[1]) beim Methylencyanid.

Beim Wasser ist der Temperaturkoeffizient nicht durch so auffallende Eigentümlichkeiten ausgezeichnet, aber der Umstand, daß er im Gegensatz zum Verhalten bei den anderen Flüssigkeiten dem Ausdehnungskoeffizienten nicht symbat ist (vgl. S. 43), hängt wohl mit der Assoziation zusammen und ist wahrscheinlich folgendermaßen zu erklären: Die Oberflächenschicht besteht ziemlich unverändert von 0° an bis zu hohen Temperaturen wesentlich aus den Molekülen, die, wenn sie allein die Flüssigkeit ausmachten, die kleinere Oberflächenspannung ergäben, also wahrscheinlich aus solchen mit kleinerem Molargewicht (vgl. auch S. 72). Im Innern des Wassers dagegen bedingen die Verschiebungen des Gleichgewichtes die starke Anomalie der Dichte.

Die *Eötvössche* Betrachtung läßt sich für assoziierte Flüssigkeiten und deren Lösungen kaum je anwenden. Es geht auch nicht an, aus einem Vergleich der Abweichungen von der Regel von *Eötvös* bei Wasser und wäßrigen Salzlösungen zu schließen, daß der Assoziationsgrad in den Salzlösungen von dem im reinen Wasser kaum verschieden ist[2]). Die Gleichartigkeit der Abweichungen ist vielmehr so zu deuten, daß auch in den Salzlösungen wie beim reinen Wasser die Oberflächenschicht aus den eben erwähnten kapillaraktiveren Molekülen besteht.

Nur in seltenen Fällen erlaubt die *Eötvössche* Regel einen Schluß in der Richtung, ob in einer tautomeren Flüssigkeit beide Molekülarten anwesend sind oder nur eine. Die eine Molekelart sei A, die andere B; hat man nun Grund anzunehmen, daß je die einheitlichen Flüssigkeiten normal sind und der *Eötvösschen* Regel gehorchen, und haben sie genügend verschiedene kritische Punkte, so wären die Temperaturkurven der freien Oberflächenenergie für die beiden einheitlichen Flüssigkeiten zwei parallele Geraden (siehe Fig. 14). Die untere gehört dem Stoff mit dem niedrigeren kritischen Punkt an, die obere dem mit dem höheren. Besteht die Flüssigkeit bei höherer Temperatur wesentlich aus A, bei niederer aus B, so hat man die beiden Kurvenstücke $E\,F$ und $C\,D$; für eine mittlere Temperatur, bei der

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 717 (1912).

[2]) *Zemplén*, Ann. d. Phys. (4), **20**, 783 (1906) u. **22**, 391 (1907); siehe auch *Padoa* u. *Tabellini*, Atti R. Accad. d. Lincei (5), **23**, I, 88 (1914).

beide Molekelarten vorhanden sind, hat man das gebogene Kurvenstück *D E*. Während also bei hoher und tiefer Temperatur *k* den normalen Wert von etwa 2,1 hat, durchläuft es in einem dazwischenliegenden Temperaturgebiet ein Maximum. Aus einem solchen Verhalten würde man also auf das Vorhandensein beider Molekelarten in einer tautomeren Flüssigkeit schließen. *Schenck* und *Ellenberger*[1]), die diese Betrachtung zuerst anstellten, fanden in der Tat einen derartigen Verlauf des *k*-Wertes mit der Temperatur beim Dibenzoylazeton und Azetylazeton. *Walden* und *Swinne*[2]) beim Zimtsäureäthylester. Die Methode wird allerdings dadurch wenig ausgiebig, daß offenbar ziemlich viel Voraussetzungen erfüllt sein müssen, die vereinigt wohl nicht allzu häufig auftreten.

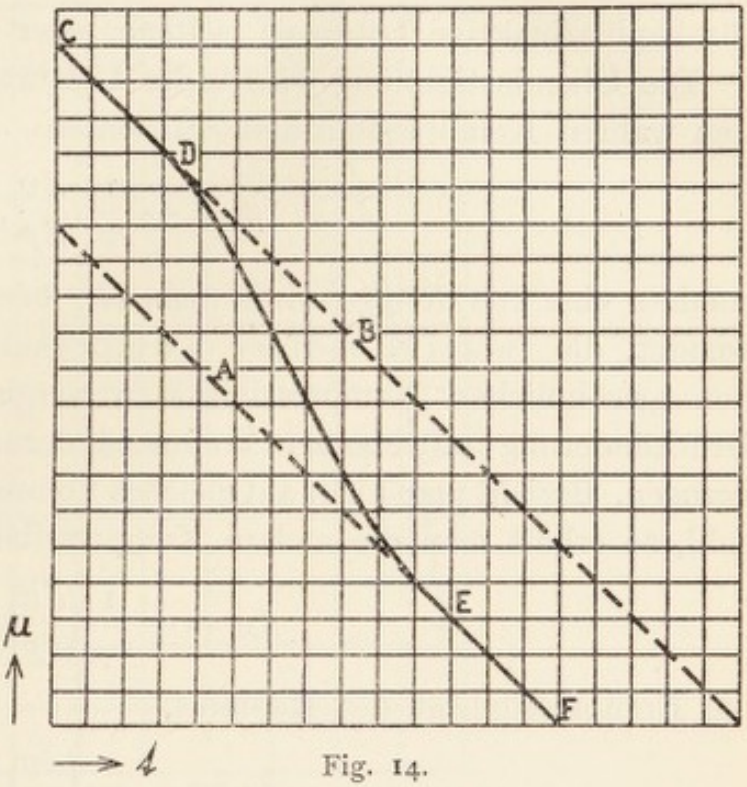


Fig. 14.
μ-t-Kurven tautomerer Stoffe.

Die Beziehungen der Oberflächenspannung von Lösungen zu deren anderen Eigenschaften.

Dieselben Eigenschaften, mit denen die Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten zusammenhängt, stehen auch bei Lösungen mit ihr in Beziehung.

Die Kompressibilität und Lösefähigkeit für schwer lösliche Stoffe sollte also der Oberflächenspannung antibat sein. Dies ist tatsächlich oft der Fall. Für die Salzlösungen wiesen vor allem *Röntgen* und *Schneider*[3]) und *Geffcken*[4]) darauf hin. Bei einer Reihe von Gemischen organischer Flüssigkeiten machten *Skirrow*[5]), *Christoff*[6]) und *Ritzel*[7]) auf diesen Zusammenhang aufmerksam. Häufig versagt er allerdings[8]), namentlich

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3443 (1904).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 732 (1912).
[3]) Loc. cit., S. 60. [4]) Loc. cit., S. 60. [5]) Loc. cit., S. 60.
[6]) Loc. cit., S. 60. [7]) Loc. cit., S. 60.
[8]) Außer den unter [5]) bis [7]) Genannten auch *Th. W. Richards* u. *Palitzsch*, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 59 (1919).

liegt die Kompressibilitäts- bzw. Löslichkeitskurve keineswegs immer über der Verbindungslinie der Werte für die reinen Flüssigkeiten, wenn die Kurve der Oberflächenspannungen darunter verläuft. Er gilt also eher für kapillarinaktive Lösungen, seltener oder gar nicht für kapillaraktive.

Die Übereinstimmung wird unter Umständen besser, wenn man nicht den wahren Kompressibilitätskoeffizienten

$$\beta = -\frac{1}{v}\frac{dv}{dp},$$

sondern eine von *Röntgen* und *Schneider* benutzte abgeleitete Größe verwendet, die relative molare Kompressibilität einer Lösung. Bei den gewöhnlichen Kompressibilitäten vergleicht man die bei gleicher Druckänderung auftretenden Volumenänderungen, auf das gleiche Volum bezogen. Bezieht man nicht auf gleiches Volum, sondern auf gleiche Molekelzahl, so erhält man die molare Kompressibilität. Ist

$$\beta_M = -\frac{1}{v_M}\left(\frac{dv}{dp}\right)_M$$

die Kompressibilität des Mediums,

$$\beta_L = -\frac{1}{v_L}\left(\frac{dv}{dp}\right)_L$$

die der Lösung, so hat man gleiche Molekelzahl, wenn

$$v_M = \frac{M_M(n_M + n_L)}{\varrho_M} \quad \text{und} \quad v_L = \frac{M_M n_M + M_L n_L}{\varrho_L}$$

ist, wo M_M und M_L die Molargewichte des Mediums und des gelösten Stoffes, n_M, n_L und ϱ_M, ϱ_L die entsprechenden Molekelzahlen und Dichten bedeuten. Setzt man

$$\left(\frac{dv}{dp}\right)_M = 1,$$

so wird

$$\beta' = \frac{\beta_L}{\beta_M}\frac{M_M n_M + M_L n_L}{M_M(n_M + n_L)} \cdot \frac{\varrho_M}{\varrho_L}$$

die bei gleicher Druckänderung auftretende Volumänderung sein, auf gleiche Molekelzahl und auf das Lösungsmittel als Einheit bezogen; dies ist also die relative molare Kompressibilität.

Besonders bei Schwefelsäure-Wasserlösungen war die β'-c-Kurve der σ-c-Kurve viel deutlicher antibat als die β-c-Kurve (siehe Fig. 15 *a*, *b* und *c*). Daß auch die Löslichkeitskurven verschiedener Gase, wie H_2, N_2 und O_2, in wäßrigen Schwefelsäurelösungen der Oberflächenspannungskurve antibat sind, geht aus Messungen von *Christoff* hervor.

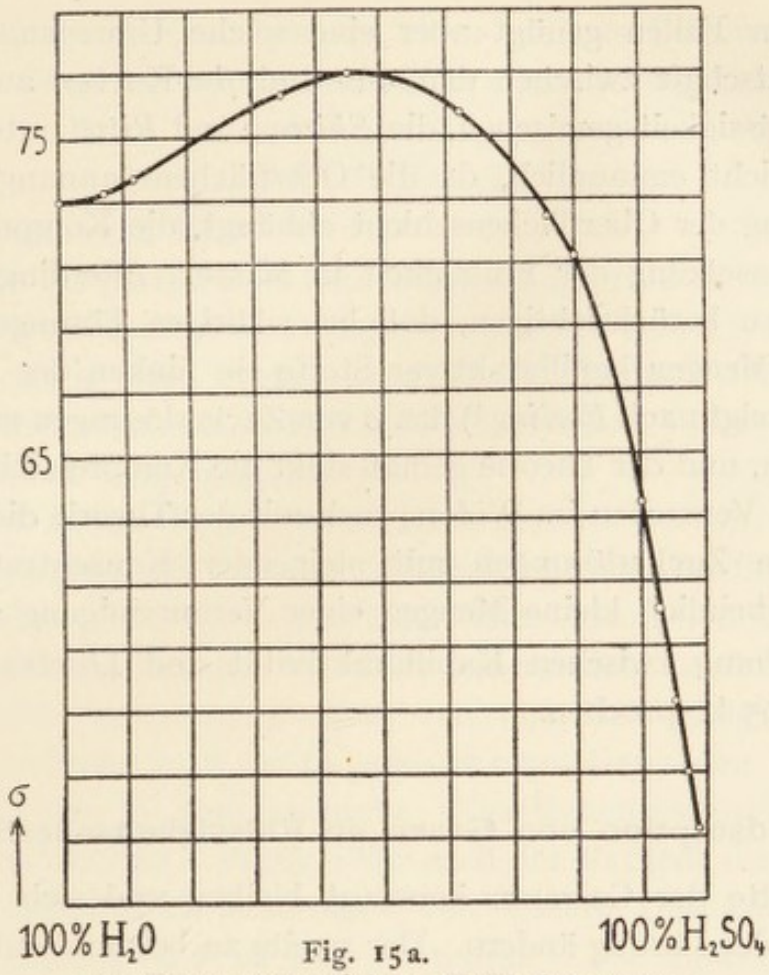


Fig. 15a.

σ-c-Kurve von wäßrigen H_2SO_4-lösungen.

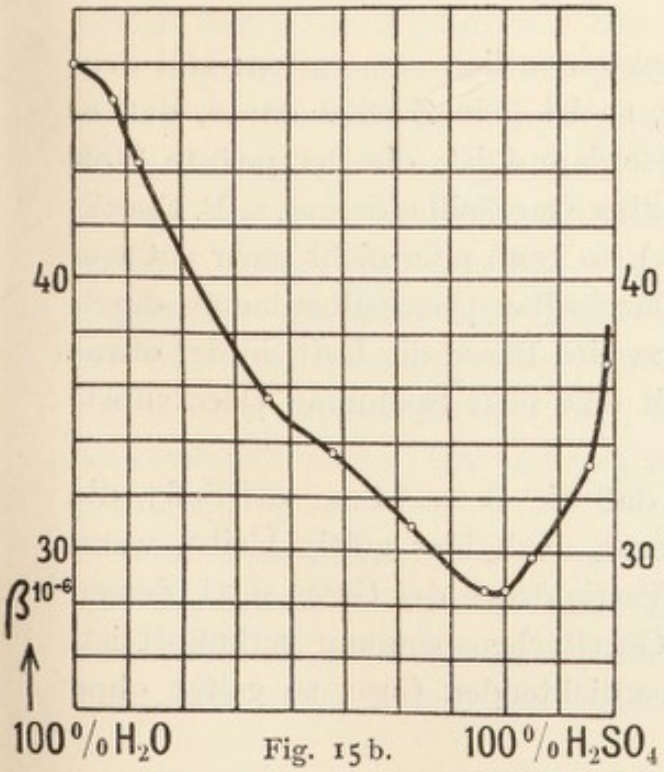


Fig. 15b.

β-c-Kurve von wäßrigen H_2SO_4-lösungen.

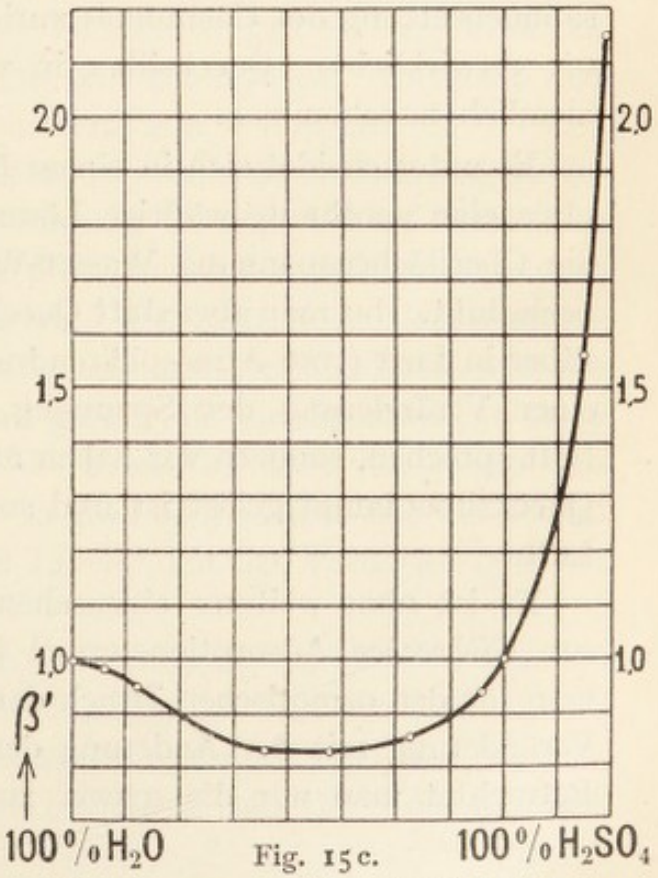


Fig. 15c.

β'-c-Kurve von wäßrigen H_2SO_4-lösungen.

In anderen Fällen genügt aber eine solche Umrechnung nicht, um eine Verwandtschaft zwischen den σ-c- und β-c-Kurven aufzudecken; so bei einigen Flüssigkeitsgemischen, die *Skirrow* und *Ritzel* untersucht haben. Es ist dies nicht erstaunlich, da die Oberflächenspannung von der Zusammensetzung der Oberflächenschicht abhängt, die Kompressibilität von der Zusammensetzung der Flüssigkeit in Masse. Allerdings ist noch als Fehlerquelle zu berücksichtigen, daß bei wäßrigen Lösungen organischer Stoffe kleine Mengen kapillaraktiver Stoffe ein Sinken des σ vortäuschen können. So steigt nach *Ebeling*[1]) das σ von Zuckerlösungen mit wachsender Konzentration, und der Theorie gemäß sinkt die Kompressibilität, während nach früheren Versuchen im Widerspruch mit der Theorie die Oberflächenspannung von Zuckerlösungen mit steigender Konzentration abnahm, woran wahrscheinlich kleine Mengen einer Verunreinigung schuld waren.

Die Beziehung zwischen Kapillaraktivität und Lösebestreben wurde schon auf S. 95 besprochen.

Die Adsorption von Gasen an Flüssigkeitsoberflächen.

Bisher sollte der Gasraum konstant bleiben und sich nur die Konzentration in der Lösung ändern. Der zweite zu betrachtende Fall ist der, daß die Flüssigkeit selbst so gut wie unverändert bleibt, dafür die Zusammensetzung des Gasraumes variabel ist. Dieser Fall findet sich nicht oft verwirklicht. Quecksilber in verschiedenen Gasen dürfte ihm aber ziemlich nahekommen.

Er unterscheidet sich in einem Punkte deutlich vom ersten: Hat man etwa eine verdünnte wäßrige Lösung, so ist kein Zweifel daran, daß es die Oberflächenspannung Wasser-Wasserdampf ist, die der gelöste Stoff beeinflußt. Hat man aber statt Quecksilber-Quecksilberdampf, z. B. Quecksilber in Luft (vom Atmosphärendruck), so kann man nicht mehr gut von einer Veränderung der Spannung Quecksilber-Quecksilberdampf durch Luft sprechen, sondern wir haben als zweite Phase die Luft, in der etwas Quecksilberdampf gelöst ist und somit eine neue Spannung Quecksilber-Luft.

Es ist ohne weiteres einzusehen, daß die Betrachtung auf S. 65, die zur *Gibbsschen* Adsorptionsformel führte, auch hier gültig bleibt, wenn man für den osmotischen Druck den Partialdruck des Gases setzt, dessen Veränderung mit der Änderung der Oberflächenspannung verknüpft ist. Betrachtet man nur die schwer zu verdichtenden Gase, so gelten ohne

---

[1]) Loc. cit., S. 20.

weiteres die Gasgesetze, mögen sie einen kleinen Bestandteil oder den Hauptteil der Gasphase ausmachen. Man erhält so die Formel

$$\mathfrak{a} = -\frac{p}{RT}\frac{d\sigma}{dp},$$

wo p der Partialdruck ist.

Es gilt also der Satz: Ein Gas wird an einer Flüssigkeitsoberfläche negativ oder positiv adsorbiert, je nachdem die Oberflächenspannung mit steigendem Partialdruck des Gases zu- oder abnimmt. Für diesen Fall hat, wie erwähnt, *Gibbs* seine Adsorptionsformel zuerst ausgesprochen.

Quantitativ ist die Formel noch nicht geprüft worden, wohl aber ist manches bekannt, woraus sich eine Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Partialdruck eines Gases und somit eine Adsorption ergibt.

Einmal sollte im Vakuum bei einer reinen, nicht assoziierten Flüssigkeit die Oberflächenspannung einen von der Zeit völlig unabhängigen Wert zeigen, während man bei Gegenwart eines Gases den Übergang von einer dynamischen in eine statische Oberflächenspannung beobachten müßte. Dies ist der Fall. *Stöckle*[1]) hat nach der Methode der Krümmungsmessung die Oberflächenspannungen von reinem Quecksilber in einem Vakuum von 0,0004—0,0010 mm bestimmt. Die Spiegelbilder, deren Größe auf dem Tropfen gemessen wurde, blieben von Anfang an (etwa nach 5 Sekunden) völlig unverändert; an 67 Beobachtungen an verschiedenen Tropfen ergab sich für 15° im Mittel ein $\sigma = 436$ dyn/cm. Zwischen den beiden äußersten Werten war eine Differenz von 6 dyn/cm.

Beobachtete man aber den Quecksilbertropfen in einer Gasatmosphäre, so trat auch bei diesem reinen Quecksilber und bei ängstlichem Fernhalten leicht flüchtiger, fettartiger Stoffe, die die Spannung erniedrigen konnten, ein anfängliches Altern der Oberfläche ein. Bei allen von *Stöckle* untersuchten Gasen (H_2, O_2, N_2, CO_2, trockene und feuchte Luft) war die anfängliche Spannung Quecksilber-Gas größer als die Spannung Quecksilber-Quecksilberdampf; dieser große Wert sank im Lauf von 30—50 Minuten auf einen konstanten Wert, der so groß oder kleiner war als der im Vakuum gefundene. Die nachfolgende Tabelle läßt das Verhalten deutlich erkennen.

Daß diese Zeiterscheinung nicht im Vakuum auftritt, beweist, daß das Quecksilber nicht etwa als assoziierte Flüssigkeit aufzufassen ist, und es sich nicht wie beim Wasser um eine Adsorption in der Flüssigkeit handelt. Dies wird noch durch den Umstand bestätigt, daß die Verdichtungs-

---

[1]) Loc. cit., S. 24.

Tabelle 29.
Die Oberflächenspannung des Quecksilbers in verschiedenen Gasen.

Gas	σ (gleich nach dem Herstellen der Oberfläche)	σ (nach 60′, Endwert)
Vakuum (15°)	436	436
Wasserstoff (21°)	470	434
Sauerstoff (25°)	478	432
Stickstoff (16°)	489	438
Kohlensäure (19°)	480	436
Trockene Luft (17°)	476	429
Feuchte Luft (17°)	481	419

geschwindigkeit in charakteristischer Weise vom Gase abhängt: Sie ist am größten bei Wasserstoff, kleiner bei Sauerstoff und Kohlensäure, noch geringer bei Stickstoff. Eine Folge hiervon ist, daß man in einem Gase mit großer Adsorptionsgeschwindigkeit, wie Wasserstoff, bei raschem Messen noch erheblich höhere σ-Werte finden kann, als sie in Tab. 29 als Frischwerte aufgeführt sind. In der Tat fand *G. Meyer*[1]) mit der Methode der schwingenden Strahlen, die die Messung an noch nicht 1 Sekunde alten Oberflächen erlaubt, in Wasserstoff eine Oberflächenspannung des Quecksilbers von 554, in Sauerstoff eine von 504, während der Wert für Kohlensäure von 487 und der für Stickstoff von 496 nur wenig von den in Tab. 29 aufgeführten verschieden waren.

Für die Adsorptionsgeschwindigkeit gilt das gleiche, was auf S. 69 erörtert wurde. Sie ist also groß, und der endliche Zeit beanspruchende Vorgang ist eine Diffusion in einer sehr dünnen Schicht. Das Gleichgewicht ist daher meist in wenigen Minuten erreicht. Im Einklang mit der großen Diffusionskonstante des Wasserstoffs steht die besonders rasche Einstellung des Gleichgewichts bei diesem Gase.

Da die Gase an einer Quecksilberoberfläche positiv adsorbiert werden, so ist zu erwarten, daß das σ des Quecksilbers mit steigendem Gasdruck sinkt. Dies ist nach Versuchen von *Kundt*[2]) für die Grenzfläche Quecksilber-Luft der Fall.

Der allgemeine Fall, daß das Gas in der Flüssigkeit weitgehend löslich ist, bringt nichts Neues: Wächst der Gasdruck, so muß auch die Konzentration des Gases in der Lösung wachsen; ändert sich also das σ in einem Sinn mit dem Gasdruck, so muß es sich in demselben Sinn mit der Konzentration in der Lösung ändern. Die *Gibbssche* Adsorptionsgleichung

[1]) Wied. Ann. **66**, 523 (1898).
[2]) Wied. Ann. **12**, 538 (1881).

$$\mathfrak{a} = -\frac{p}{RT}\frac{d\sigma}{dp}$$

bleibt demnach unverändert bestehen; da das *Henrysche* Gesetz gelten muß — die Formel ist ja nur unter dieser Voraussetzung abgeleitet (siehe S. 66) —, so ist es gleichgültig, ob man die Änderung des σ auf den Partialdruck oder auf die Konzentration in der Lösung bezieht.

Da die kondensierten Gase sehr kleine Oberflächenspannungen haben (siehe Tab. 2 und S. 74), kann man erwarten, daß das σ von Gaslösungen mit steigendem Gasdruck abnimmt. *Kundt*[1]) hat die Oberflächenspannungen nach der Steighöhenmethode bei den Flüssigkeiten Alkohol, alkoholische Chlorkalziumlösung, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Wasser und den Gasen Wasserstoff, Kohlensäure, Luft bei steigendem Gasdruck (bis zu 150—200 kg/qcm) untersucht und tatsächlich gefunden, daß das σ in allen Fällen mit steigendem Gasdruck abnimmt; und zwar ist, was mit später zu Erörterndem (vgl. S. 162) durchaus übereinstimmt, das $\frac{d\sigma}{dp}$ für Luft und Kohlensäure größer als für Wasserstoff. Die σ-p-Kurven sind gegen die p-Achse schwach konvex, was ja auch sonst meist der Fall ist, wenn eine Erniedrigung des σ statthat (vgl. S. 75).

Im Einklang hiermit stehen Versuche über die Oberflächenspannung von Gaslösungen, die *Bönicke*[2]) angestellt hat. Nach *Kundt* sinkt das σ des Wassers gegen Luft auf die Drucksteigerung von 1 Atmosphäre um etwa 1%. Um so viel größer ist auch nach *Bönicke* die Spannung luftfreien Wassers gegen das Vakuum, verglichen mit der Spannung eines mit Luft gesättigten Wassers gegen die Atmosphäre. Dies wird von *Magini*[3]) bestätigt. Auch Lösungen von Kohlensäure, Stickoxydul und Schwefelwasserstoff in Wasser zeigten Erniedrigungen der Oberflächenspannungen des reinen Wassers von 1—3% (die Temperatur war 18°).

Hiermit im Widerspruch steht anscheinend eine Angabe von *Lenard*[4]), daß, wenn man Luft zu einer Wasseroberfläche treten läßt, die im Vakuum einen konstanten Wert der Oberflächenspannung angenommen hat, keine merkbare Änderung des σ eintritt (weniger als 0,5%); erst nach längerer Zeit beobachtete er eine Erniedrigung, die er auf den Einfluß von Fremdstoffen zurückführen möchte. Ausgeschlossen ist es vielleicht nicht, daß auch die Sättigung der Oberflächenschicht verhältnismäßig langsam

---

[1]) Loc. cit., S. 112.

[2]) Über den Einfluß absorbierter Gase auf die Oberflächenspannung des Wassers. Diss., Münster, 1905.

[3]) Atti d. R. Accad. d. Lincei **20**, I, 30 (1911).

[4]) Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1910, 18. Abh. S. 6 u. f.

erfolgt. Es sei noch daran erinnert (vgl. S. 72), daß Wasser auch im Vakuum eine Alterung zeigt, die der Adsorption der einen im Wasser vorhandenen Molekelart zuzuschreiben ist.

Bei Flüssigkeiten mit kleiner Oberflächenspannung, wie den organischen Flüssigkeiten, ist die durch das Auflösen von Gasen bewirkte Veränderung des σ meist klein[1]). *Ferguson*[2]) hat die Oberflächenspannung von mehreren Flüssigkeiten (Wasser, Äthylalkohol, Äthyläther, Chloroform, Benzol u. a.) gegen Luft und gegen Kohlensäure verglichen und fand sie in Kohlensäure um 1—2% kleiner.

Jedenfalls geht aus diesen Erfahrungen hervor, daß es nur sehr wenig ausmacht, ob man die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit kleineren und mittleren σ-Werten im Vakuum oder gegen Luft mißt (vgl. S. 35).

Die Geschwindigkeit des Aufstiegs in kapillaren Röhren.

Décharme[3]) hat diesen Vorgang sehr eingehend für reine Flüssigkeiten wie für Lösungen untersucht. Er ist, wie sich erwarten läßt, ziemlich verwickelt, weil sich die treibende Kraft mit dem Abstand der jeweiligen Höhe von der Maximalsteighöhe ändert. In erster Annäherung ist der Verlauf logarithmisch, aber es tritt unverkennbar ein weiterer Einfluß hervor, der die Geschwindigkeit des Aufstieges mit der Annäherung an das Gleichgewicht stärker herabsetzt, als es eine logarithmische Formel fordert. Erst eine Gleichung mit drei Konstanten gibt die beobachteten Werte innerhalb der Fehlergrenzen wieder.

Befindet man sich in einem großen Abstand vom endlichen Gleichgewicht, so könnte man die treibende Kraft als konstant ansehen und erwarten, daß sich die Bewegung der Flüssigkeit in der Kapillaren nach dem *Poiseuilleschen* Gesetz vollzieht. Dies bewährt sich tatsächlich (vgl. S. 955), sobald man zu so feinen Kapillaren übergeht, wie sie in Filtrierpapier, Tonplatten u. dgl. vorhanden sind. In diesen geht die Flüssigkeitsbewegung so langsam vor sich, und die Steighöhe ist so groß, daß man sehr wohl das Aufsteigen der Flüssigkeit in einem Gebiete verfolgen kann, in dem die treibende Kraft so gut wie konstant ist. Bei dem raschen Ansteigen in solch verhältnismäßig groben Kapillaren, wie sie *Décharme* benutzt hat, ist eine derartige Annahme nicht statthaft.

---

[1]) U. a. *Whatmough*, loc. cit., S. 31; *Christoff*, Zeitschr. f. physik. Chem. **79**, 456 (1912).

[2]) Phil. Mag. (6), **28**, 403 (1914).

[3]) Ann. d. chim. et d. phys. (4), **27**, 228 (1872); **29**, 415 u. 564 (1872); (5), **1**, 145 u. 318 (1873).

Wohl aber läßt sich, wie *Bell* und *Cameron*[1]) gezeigt haben, das *Poiseuillesche* Gesetz anwenden, wenn man umgekehrt die Geschwindigkeit bestimmt, mit der eine Flüssigkeit dem Gleichgewichtszustand zustrebt, nachdem man sie weit über die Steighöhe emporgesaugt hat. Sie stellten die Versuche so an, daß sie ein Kapillarrohr, das in die Flüssigkeit tauchte, erheblich oberhalb der Steighöhe horizontal umbogen, die Flüssigkeit einsaugten und nach dem Abstellen des Saugens an einer Skala das Zurückweichen des Flüssigkeitsfadens verfolgten. Nach dem genannten Gesetz gilt für das in der Zeiteinheit aus einer Kapillare vom Radius r austretende Flüssigkeitsvolum v die Gleichung

$$v = \frac{\pi \eta}{8} \cdot \frac{r^4 H \varrho}{l}. \tag{1}$$

Hier ist H die Höhe der Flüssigkeitssäule, unter deren Druck die Flüssigkeit ausfließt, ϱ die Dichte der Flüssigkeit und l die Länge der Kapillare. Mißt man die Geschwindigkeit des Ausfließens an der Änderung der Länge der Flüssigkeitssäule in der Kapillare, wie bei den Versuchen von *Bell* und *Cameron*, so kann man für v den Differentialquotienten $\frac{dl}{dt}$ setzen. Befindet man sich genügend weit vom Gleichgewicht, so darf man H als konstant annehmen, ebenso r. Vereinigt man alle konstanten Größen zu einer einzigen k, so hat man

$$\frac{dl}{dt} = \frac{k}{l}, \tag{2}$$

also integriert

$$(l_2^2 - l_1^2) = k\,(t_2 - t_1). \tag{3}$$

Für den vorliegenden Fall lautet sie, wenn y die Länge des Vertikalrohrs, x die Länge des Flüssigkeitsfadens im horizontalen Teil ist,

$$(x_2 + y)^2 - (x_1 + y)^2 = k\,(t_2 - t_1).$$

Die Gleichung ließ sich gut bestätigen. Der Exponent hatte in der Tat den Wert 2.

Da die innere Reibung mit steigender Temperatur abnimmt, wächst die Geschwindigkeit des Aufstiegs mit der Temperatur, während der Gleichgewichtszustand, der angestrebt wird, die Steighöhe, mit wachsender Temperatur abnimmt. Es ist dies also ein Fall, bei dem die Geschwindigkeit des Vorgangs durch Erhöhung der Temperatur gesteigert wird, während sich das Gleichgewicht im entgegengesetzten Sinn verschiebt.

---

[1]) Journ. of Phys. Chem. **10**, 658 (1906).

2. Die Grenzfläche flüssig-flüssig.

Allgemeines. Meßverfahren.

Für die Grenzfläche zweier nicht in allen Verhältnissen mischbarer Flüssigkeiten gilt dasselbe, was für die Grenzfläche flüssig-gasförmig gilt. Da beide Phasen leicht beweglich sind, kann die Grenzfläche die Gestalt annehmen, die die in ihr herrschende Spannung fordert. Eine Flüssigkeit, in kleiner Menge in einer zweiten verteilt, zeigt ja die Gestalt einer Kugel, man beobachtet in Kapillaren das Steighöhenphänomen, es lassen sich Oberflächenwellen erzeugen usw.

Man kann also grundsätzlich alle auf den S. 17 bis S. 32 beschriebenen Verfahren für die Messung der Grenzflächenspannung flüssig-flüssig verwenden. Auch zu der Theorie der Erscheinung ist nur wenig Neues zu bemerken. Es gilt zunächst alles, was auf S. 64 u. folg. ausgeführt worden ist. Man muß nur bedenken, daß man es hier im Grunde stets mit der Grenzflächenspannung von Lösungen zu tun hat. Denn es wird immer die eine Flüssigkeit, wenn auch in noch so geringem Grade, in der anderen löslich sein. Es ist deshalb die dynamische Spannung der frisch aufeinander geschichteten Flüssigkeiten von der statischen Spannung zu unterscheiden, bei der beide Flüssigkeiten miteinander gesättigt sind. Ja, nicht bloß Flüssigkeiten, die nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, haben eine Grenzflächenspannung gegeneinander, auch zwei völlig mischbare Flüssigkeiten zeigen, ehe sie sich zu einer Phase vereinigt haben, eine dynamische Grenzflächenspannung. Man erhält ja beim vorsichtigen Übereinanderschichten irgend zweier Flüssigkeiten einen deutlichen Meniskus, man kann einen Strahl der einen Flüssigkeit in der anderen erzeugen u. a. m. Diese Spannung nimmt während des Lösungsvorganges rasch ab und wird Null, sobald sich die Flüssigkeiten völlig gemischt haben.

Was die praktische Messung der Grenzflächenspannung betrifft, so sind alle früher erwähnten, gut ausgeprägten Verfahren benutzt worden:

Die Methoden der schwingenden Strahlen[1]),
der schwingenden Tropfen[2]),
der Oberflächenwellen[3]),

---

[1]) *G. Meyer*, Verh. d. deutsch. physik. Ges. **17**, 46 (1898); Physik. Zeitschr. **12**, 975 (1911).

[2]) *K. Boedeker*, Ann. d. Physik (4), **46**, 503 (1915). Die Schwingungen wurden nicht, wie bei *Lenard* (siehe S. 20), durch die Einwirkung der Schwerkraft erzeugt, sondern durch elektrische Wechselfelder; diese wirkten auf Wassertropfen, die in nicht leitenden Flüssigkeiten möglichst gleicher Dichte (z. B. einem Gemisch von CCl_4 und Terpentinöl) schwebten.

[3]) *Watson*, Phys. Rev. **12**, 257 (1901).

die Messung der Tropfenkrümmung[1]) und
der Dimensionen großer, flacher Tropfen[2]),
die Steighöhenmessung[3]),
das Abreißen von Adhäsionsringen und -platten[4]),
die Bestimmung des Gewichtes von Tropfen[5])
und des Tropfendruckes[6])
u. a. m.

Es gelten dieselben Formeln, wie sie an anderer Stelle aufgeführt worden sind. Man hat nur zu bedenken, daß bei der Oberflächenspannung flüssig-gasförmig die Dichte des Gases meist neben der der Flüssigkeit vernachlässigt werden kann, was bei zwei Flüssigkeiten nicht mehr der Fall ist; d. h., man muß stets den Auftrieb mit berücksichtigen. So ergibt sich bei der Messung der Steighöhe die Formel

$$\sigma = \frac{1}{2} r h g (\varrho_1 - \varrho_2),$$

wo ϱ_1 und ϱ_2 die Dichten der beiden Flüssigkeiten bedeuten; denn die Grenzflächenspannung hält offenbar nicht bloß dem Gewicht der gehobenen Flüssigkeitssäule die Wage, sondern dies Gewicht ist um so viel zu verkleinern, wie die andere Flüssigkeit wiegen würde, nähme sie den gleichen Raum ein.

Bezüglich der Messung ist noch zu bemerken, daß man bei der Steighöhenmethode die richtige Wandbenetzung zu beachten hat. Es muß, wie sich aus dem Vergleich mit den Erscheinungen an der Grenzfläche flüssig-gasförmig ergibt, immer diejenige Flüssigkeit das Kapillarrohr benetzen, die in ihm einen konkaven Meniskus hat.

Die große Ähnlichkeit zwischen den Erscheinungen an der Grenzfläche flüssig-flüssig und denen an der Grenzfläche flüssig-gasförmig wurde früh erkannt. *Quincke*[7]) war der erste, der eine größere Anzahl solcher Span-

---

[1]) *A. König*, Wied. Ann. **16**, 1 (1882).

[2]) *Quincke*, Pogg. Ann. **139**, 27 (1870); *Lenkewitz*, Untersuchungen über Kapillarität. Münster 1904.

[3]) *v. Lerch*, Ann. d. Physik (4), **9**, 434 (1902); *van der Noot*, Bull. de l'Acad. R. d. Belg. 1911, S. 493.

[4]) Frl. *A. Pockels*, Wied. Ann. **67**, 668 (1899); ferner auch *Watson* (vgl. unter [3]) anf Seite 116).

[5]) *Antonow*, Journ. d. Chim. Phys. **5**, 372 (1907); *W. C. Mc C. Lewis*, Phil. Mag. (6), **15**, 499 (1908); *Harkins* u. *Humphery*, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 236 (1916); *Harkins* u. *Grafton*, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2534 (1920); *Harkins* u. *Ewing*, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2539 (1920).

[6]) *Cantor*, Wied. Ann. **47**, 399 (1892).

[7]) Loc. cit., unter [2]).

nungen zwischen verschiedenen Flüssigkeiten maß und ihre Beziehung zu den Spannungen der reinen Flüssigkeiten gegen Luft verfolgte.

Neuerdings wurde besonders häufig die Spannung an der Grenzfläche Quecksilber-wäßrige Lösungen gemessen mit dem Ziel, die elektrokapillaren Vorgänge zu erklären.

Statische und dynamische Grenzflächenspannungen flüssig-flüssig.

Die nachfolgende Tabelle enthält eine Anzahl statischer Grenzflächenspannungen, von verschiedenen Beobachtern mit verschiedenen Methoden gemessen. Man ersieht aus den Zahlen zunächst, daß die σ_{ff}-Werte von derselben Größenordnung sind, wie die der Oberflächenspannungen flüssig-gasförmig, wenn sie auch im allgemeinen etwas kleiner sind.

Tabelle 30.
Grenzflächenspannungen von verschiedenen Flüssigkeitspaaren.

Flüssigkeitspaar	Meßverfahren	σ_{ff}	Beobachter
Quecksilber-Wasser (20°)	Tropfengewicht	374,8	*Harkins* u. *Grafton* [1]
Quecksilber-Äthylalkohol (20°)	»	364,3	» » [2]
Quecksilber-Benzol (20°)	»	362,8	» »
Wasser-Petroleumkohlenwasserstoff (16°)	»	48	*W. C. Mc C. Lewis* [3]
Wasser-Benzol (20°)	»	32,6	*Antonow* [4]
Wasser-Isobutylalkohol (20°)	»	1,76	»
Wasser-Isoamylalkohol (20°)	»	4,42	»
Wasser-Äthyläther (20°)	»	9,69	»
Wasser-Chloroform (20°)	»	27,7	»
Wasser-Tetrachlorkohlenstoff (22°)	Steighöhe	43,4	*Lóránt* [5]
Methylalkohol-Schwefelkohlenstoff (18°)	Tropfengewicht	0,82	*Antonow* [4]

Viel kleiner sind natürlich die dynamischen Spannungen bei zwei völlig mischbaren Flüssigkeiten. *Quincke* [6]) hat nach der Methode des Tropfengewichtes die dynamische Spannung von Äthylalkohol gegen wäßrige Salzlösungen gemessen (Lösungen der Sulfate des Zinks, Kupfers u. a. m.) — bei diesen zergeht der austretende Tropfen nicht gleich in Schlieren,

[1]) Loc. cit. S. 117.

[2]) *Lenkewitz* (loc. cit., S. 117) in guter Übereinstimmung nach dem Verfahren der flachen Tropfen 364.

[3]) Loc. cit., S. 117.

[4]) Loc. cit., S. 117.

[5]) Pflüg. Arch. **157**, 211 (1914).

[6]) Ann. d. Physik (4), **9**, 11 (1902).

sondern behält zunächst seine Form — und fand Werte zwischen 0,8 bis 3 dyn/cm. Die Methode der schwingenden Strahlen dürfte sich zur Messung dieser Spannungen wieder besonders empfehlen.

Die Grenzflächenspannung flüssig-flüssig von Lösungen.

Es handelt sich, wenn jetzt von Lösungen die Rede ist, nicht einfach darum, daß wir es bei der Grenzflächenspannung zweier Flüssigkeiten stets mit Lösungen zu tun haben, da sie ja immer etwas ineinander löslich sind, sondern um Lösungen dritter Stoffe, die entweder vorzugsweise in je der einen oder in allen beiden Flüssigkeiten vorhanden sind. In fast allen Fällen kommt Wasser als die eine beteiligte Flüssigkeit in Frage, und wir haben dann die gleichen Verhältnisse, wie sie auf S. 76 besprochen wurden: Grenzflächeninaktive Lösungen, vor allem bei den anorganischen Salzen, bei denen sich die Grenzflächenspannung mit der Konzentration nur wenig ändert, und grenzflächenaktive Lösungen bei den Fettsäuren, Alkoholen und anderen organischen Stoffen, bei denen die Grenzflächenspannung mit steigender Konzentration stark abnimmt. Dies ergibt sich aus Messungen von *v. Lerch*[1]) — σ_{ff} von Wasser - Benzol bei Anwesenheit von anorganischen und organischen Säuren, Basen und Salzen nach der Steighöhenmethode — von *Bubanović*[2]) — σ_{ff} von Wasser - Olivenöl bei Anwesenheit organischer Stoffe mit dem Stalagmometer — von *Lóránt*[3]) — σ_{ff} von Wasser - Äthyläther, - Nitrobenzol, - Chloroform, - Kohlenstofftetrachlorid vor allem bei Anwesenheit anorganischer Salze nach der Steighöhenmethode und mit dem Stalagmometer.

Bei den kapillarinaktiven Lösungen sind die Änderungen im allgemeinen so gering, daß die $\sigma_{ff}c$-Kurven als Gerade angesehen werden können. Die lyotrope Folge ist nach *Lóránt* für die anorganischen Salze ausgeprochen, wobei es aber vom Phasenpaar abhängt, ob das σ_{ff} erniedrigt oder erhöht wird: Bei der sehr kleinen Grenzflächenspannung Wasser - Äthyläther wirkten die meisten Elektrolyte erhöhend, nur Jodide und Rhodanide erniedrigend, während bei den Phasenpaaren mit größerer Spannung immer mehr Salze erniedrigend wirkten; bei der Spannung Wasser - Tetrachlorkohlenstoff zum Beispiel setzten außer Jodiden und Rhodaniden auch Bromide, Sulfate, $CaCl_2$, $FeCl_3$ die Spannung herab, nur $NaCl$ und KCl erhöhten sie.

Bei den kapillaraktiven Lösungen sind die $\sigma_{ff}c$-Kurven wie bei der

---

[1]) Loc. cit., S. 117.
[2]) Meddel. fr. K. Vetensk. Nobelinstitut **2**, Nr. 17 (1911).
[3]) Loc. cit., S. 118.

Oberflächenspannung stark konvex gegen die c-Achse gebogen; auch hier wird bei wachsenden Konzentrationen schließlich ein sich kaum mehr ändernder Wert des σ_{ff} erreicht. Den stark gekrümmten Teil der Kurve für verdünntere Lösungen hat man recht gut durch die Formel von *v. Szyszkowski* (siehe S. 85)

$$\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = \Delta = \mathfrak{b} \ln\left(\frac{c}{\mathfrak{c}} + 1\right) \qquad (1)$$

ausdrücken können. Als Beispiel sei nach *Bubanović* die durch n-Buttersäure erniedrigte Spannung Wasser - Olivenöl angeführt.

Tabelle 31.

Erniedrigung des σ_{ff} von Wasser-Olivenöl durch n-Buttersäure. $t = 23°$, $\mathfrak{b} = 0{,}1455$; $\mathfrak{c} = 0{,}02613$.

c (Mol. i. L.)	σ_{ff} (beob.)	σ_{ff} (berech.)
$\frac{1}{\infty}$	20,0	—
0,025	18,1	18,2
0,050	17,0	16,9
0,10	15,4	15,4
0,20	13,7	13,7
0,50	11,2	11,3
1,00	9,2	9,3

Auch hier hat $\mathfrak{b}$ für die verschiedenen gelösten Stoffe denselben Wert von etwa 0,2, während sich das $\mathfrak{c}$ stark verändert.

Die allgemein parabolische Gleichung (vgl. S. 90)

$$\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = \Delta = s\, c^{\frac{1}{n}} \qquad (2)$$

genügt gleichfalls meist wieder; man muß bei ihr allerdings dieselbe Einschränkung machen wie früher: Die lg Δ-lg c-Kurve ist nicht streng gerade, wie sie es nach Gleichung (2) sein sollte, sondern deutlich konkav gegen die lg c-Achse. Der Wert von $1/n$ liegt hier wiederum in der Nähe von 0,5. Ausgedehntere Versuchsreihen an grenzflächenaktiven organischen Stoffen der homologen Reihe finden sich nicht vor. Daß auch hier die *Traubesche* Regel gilt, geht aus einigen Versuchen von *Harkins* und *Humphery*[1]) über die Veränderung der Grenzflächenspannung Wasser - Benzol durch Fettsäuren hervor.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 242 (1916).

Man darf allerdings den Vergleich mit der Oberflächenspannung ja nicht zu scharf anspannen und muß stets bedenken, daß die Verhältnisse dadurch recht anders werden können, daß wir bei der Oberflächenspannung als zweite Phase den Gasraum, hier dagegen eine Flüssigkeit mit ganz anderen Löslichkeitsbedingungen haben. Ist, wie bei der Oberflächenspannung, der Dampfraum die zweite Phase, so wird z. B. für die wäßrigen Lösungen der Fettsäuren die Verteilung stets zugunsten des Wassers liegen, und es ist folgerichtig und zulässig, wenn man sich beim Vergleichen durchaus auf die Konzentration in der wäßrigen Lösung bezieht. Dies bleibt aber keineswegs selbstverständlich, wenn man etwa neben Wasser ein Öl als zweite Phase hat. Hier kann die Löslichkeit einer Fettsäure möglicherweise größer sein als im Wasser, und es kann sich unter Umständen der Sinn der Verteilung beim Aufsteigen in der homologen Reihe geradezu umkehren. Es ist weiter sehr wahrscheinlich, daß kapillaraktive Lösungen nur in Flüssigkeiten auftreten, die, wie Wasser, einen großen Binnendruck, also große Oberflächenspannung gegen den Dampfraum haben, nicht in Flüssigkeiten mit kleinem Binnendruck und kleiner Oberflächenspannung, wie den organischen Flüssigkeiten. Ist nun der aktive gelöste Stoff, etwa die Fettsäure, wesentlich im Wasser gelöst, so kann die Grenzflächenspannung ausgesprochen erniedrigt werden; befindet er sich dagegen vor allem im Öl, so wird die Grenzflächenspannung wahrscheinlich nur wenig beeinflußt. Nur mit einer zweiten Phase, die im Wasser gelöste Stoffe ebensowenig oder noch weniger aufnimmt als der Dampfraum, z. B. Quecksilber, wird man erwarten dürfen, daß die Verhältnisse weitgehend denen gleichen werden, die bei der Oberflächenspannung gelten.

Diese Zusammenhänge sind bisher noch nicht eingehend und folgerichtig untersucht worden. Immerhin lassen sich schon jetzt einige Beobachtungen von diesem Standpunkt aus verstehen. So fand *Bubanović* ein kapillaraktives Verhalten bei *n*-Buttersäure und Chloralhydrat an der Grenzfläche Wasser - Olivenöl, während an dieser Grenzfläche viele andere organische Stoffe wie Äthylalkohol, Chloroform, Benzol, Xylol, Terpentinöl, die an der Oberfläche Wasser - Luft ausgesprochen oberflächenaktiv sind, diese Grenzflächenspannung so gut wie unbeeinflußt ließen.

Dann weiter die Tatsache, daß an der Grenzfläche Wasser - Öl die Salze der höheren Fettsäuren, die Seifen, merklich stärker grenzflächenaktiv sind als die Fettsäuren selbst, was für die Oberflächenspannung nicht gilt. *Reinders*[1]) hat das Tropfengewicht eines Öles, das wachsende Mengen einer

[1]) *van Bemmelen*-Festschrift, S. 333 (1910).

Fettsäure (Ölsäure bzw. Stearinsäure) enthielt, gegen wäßrige Lösungen gemessen, deren $H^{\cdot}$- und OH'-Iongehalt in bekannter Weise durch Gemische von Phosphorsäure mit den drei Na-Phosphaten abgestuft wurde. Wohl nahm das Tropfengewicht und damit die Grenzflächenspannung mit steigendem Fettsäuregehalt ab. Viel auffälliger war aber die starke Abnahme der Grenzflächenspannung beim Neutralisieren des ersten und vor allem des zweiten Wasserstoffatoms der Phosphorsäure, also gerade in den Konzentrationsgebieten, in denen die OH'-Ionkonzentration besonders stark zunimmt — die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration also abnimmt. — Es konnte geradezu das Tropfengewicht als lineare Funktion des Logarithmus der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration dargestellt werden, eine Beziehung, die an die von *Milner* (S. 86) erinnert. *Reinders* schiebt diese Wirkung des OH'-Ions auf die Bildung einer stark grenzflächenaktiven Seife, womit auch im Einklang steht, daß die Erniedrigung des σ_{ff} bei dem zweiten Neutralpunkt — der Absättigung des Na_2HPO_4 — um so größer ist, je größer der Fettsäuregehalt, je größer also auch die entstehende Seifenmenge. Daß die Seife stärker grenzflächenaktiv ist als die Säure, erklärt sich nach dem oben Gesagten daraus, daß sie zwar in beiden Flüssigkeiten schwer löslich ist, doch wesentlich im Wasser wirksam sein wird, während die reichlich im Öl lösliche Fettsäure eben wegen dieser Löslichkeit weniger zur Geltung kommen wird.

Näheres über die Kapillaraktivität der zu den kolloiden Lösungen gehörenden Seifenlösungen folgt an einer späteren Stelle (siehe S. 737).

Dubrisay[1]) hat auf Grund der starken Erniedrigung der Grenzflächenspannung durch sehr kleine Seifenmengen eine Methode zur Titration von Säuren ausgearbeitet, nachdem schon *v. Lerch*[2]) auf eine solche Möglichkeit aufmerksam gemacht hatte. Er bestimmte mit Hilfe des Tropfengewichtes bzw. der Tropfenzahl das σ_{ff} eines stearin- bzw. oleinsäurehaltigen Vaselinöls gegen die zu untersuchende wäßrige saure Lösung, die allmählich durch Alkalizusatz neutralisiert wurde. Der erste kleine Überschuß an Alkali verriet sich an einer starken Erniedrigung des Tropfengewichtes bzw. Erhöhung der Tropfenzahl, hervorgerufen durch die Bildung einer kleinen Seifenmenge.

Hier mag noch an den Versuch von *Brailsford Robertson*[3]) erinnert werden, der für das Verständnis des Wesens der Zellteilung wichtig ist: Legt man mitten über einen kleinen, auf Wasser schwimmenden Öltropfen, der

---

[1]) Bull. d. l. soc. chim. d. France (4), **13**, 657 (1913).

[2]) Loc. cit., S. 117.

[3]) Arch. f. Entwicklungsmechanik **27**, 29 (1909).

etwas Fettsäure enthält, einen mit Alkalilauge oder Seifenlösung befeuchteten Faden, so teilt sich der Tropfen in zwei Teile in der durch den Faden gekennzeichneten Ebene. Die Teilung beginnt damit, daß sich der Tropfen dort, wo der Faden die Grenze Öl - Wasser berührt, stark einbuchtet, und er wird dann durch die Strömungen, die von dieser mittleren Stelle nach den Enden des Tropfens gehen, zerrissen. Man hat es wiederum mit der durch die Seife bedingten Erniedrigung der Grenzflächenspannung zu tun, die die oben (S. 95) geschilderte Bewegung von den Orten niedrigerer Grenzflächenspannung zu solchen höherer hervorruft. Es ist durchaus möglich, daß die Zellteilung auf ähnlichen Vorgängen beruht, nur daß dort innere, in der Zelle selbst verlaufende Vorgänge die Erniedrigung der Grenzflächenspannung in einer äquatorialen Ebene bedingen.

Im Zusammenhang mit dem eben besprochenen Umstand, daß sich die Verhältnisse bei der Oberflächenspannung nicht ohne weiteres auf die bei der Grenzflächenspannung übertragen lassen, steht weiter noch die Tatsache, daß die bei der Oberflächenspannung durchaus kapillarinaktiven anorganischen Elektrolyte die Grenzflächenspannung bisweilen ausgesprochen erniedrigen. Dies fand z. B. *W. C. Mc C. Lewis*[1]) für die Grenzfläche Wasser - Petroleumkohlenwasserstoff; *KCl* wirkt schon deutlich in diesem Sinn, noch stärker $BaCl_2$, $CaCl_2$ u. a. Die σ_{ff}-c-Kurve glich durchaus der bei kapillaraktiven Stoffen beobachteten. Es liegt kein zwingender Grund vor, annehmen zu müssen, daß, wenn die Oberflächenspannung des geschmolzenen Elektrolyten gegen den Gasraum größer wäre als die des Wassers bei derselben Temperatur, auch die Grenzflächenspannung des geschmolzenen Salzes gegen die zweite Flüssigkeit ebensoviel oder überhaupt größer sein müßte als die Grenzflächenspannung des Wassers gegen die zweite Flüssigkeit; sie könnte ebensogroß, ja auch kleiner sein. Gehen wir wiederum von der Betrachtung der allgemeinen σ-c-Kurve (vgl. S. 75) aus, so würde man nur im ersten Fall, dem der Oberflächenspannung, erwarten, daß das σ mit steigender Elektrolytkonzentration wächst; im zweiten Fall, dem der Grenzflächenspannung, könnte es dagegen sehr wohl abnehmen. Es erscheint deshalb durchaus nicht zwingend, daß *W. C. Mc C. Lewis*[2]) einen Widerspruch darin sieht, wenn die Elektrolyte nicht immer grenzflächeninaktiv sind, und er dies dadurch auszugleichen sucht, daß er statt der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung eine andere Größe einführt, die auch bei der Oberflächenspannung mit steigender Elektrolytkonzentration sinkt.

---

[1]) Phil. Mag. (6), **17**, 466 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 619 (1910).

Die Adsorption an der Grenzfläche flüssig-flüssig.

Da die Grenzflächenspannung genau so definiert ist wie die Oberflächenspannung flüssig-gasförmig, so lassen sich die gleichen Überlegungen durchführen, wie sie auf S. 64 angestellt wurden. Es gilt also die *Gibbssche* Adsorptionsformel (vgl. S. 66)

$$a = -f(c, T \cdots) \frac{d\sigma_{ff}}{dc},$$

oder, wenn die *van 't Hoffschen* Gesetze in der Lösung gelten:

$$a = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma_{ff}}{dc},$$

d. h., ein gelöster Stoff wird positiv adsorbiert, wenn er die Grenzflächenspannung erniedrigt, negativ, wenn er sie erhöht.

Die Messung dieser Adsorption ist vielleicht nicht ganz so schwierig wie für die Grenzfläche flüssig-gasförmig, denn in einer Flüssigkeit fein verteilte Tropfen vereinigen sich meist nicht so schnell, wie ein Schaum zusammenfällt. Versuche dieser Art wurden auf *Donnans* Anregung von *W. C. Mc C. Lewis*[1]), ferner von *Patrick*[2]) angestellt. *Lewis* maß die Adsorption an der Grenzfläche Wasser - Petroleumkohlenwasserstoff für Elektrolyte wie KCl, $BaCl_2$, $CuCl_2$ u. a., dann für Kaffein und für hoch molekulare Stoffe, wie glykocholsaures Natrium u. a., ferner für Anilin an der Grenzfläche Wasser - Quecksilber; *Patrick* nur an der Grenzfläche Wasser - Quecksilber die Adsorption von Mercuronitrat, Salizylsäure, Pikrinsäure, Neufuchsin u. a. Beim Kohlenwasserstoff wurden die Versuche nach zwei Methoden ausgeführt: Nach der ersten wurde er in der wäßrigen Lösung emulgiert, und es wurde dann unter dem Mikroskop die Tropfengröße bestimmt, woraus sich die adsorbierende Grenzflächengröße ableiten ließ. Wie stark sich der Gehalt der Lösung nach der Verteilung der Tropfen änderte, ergab sich in der Weise, daß man die Grenzflächenspannung des Kohlenwasserstoffes einmal gegen die ursprüngliche Lösung und dann gegen die Emulsion maß. Es zeigte sich tatsächlich eine Erhöhung der Grenzflächenspannung, also eine durch die Adsorption des gelösten Stoffes an den Tropfen bedingte Verringerung der Konzentration. Nach dem zweiten Verfahren stiegen ähnlich, wie bei den Versuchen von *Donnan* und *Barker* (vgl. S. 101) die Tropfen des Kohlenwasserstoffes durch eine längere Säule der wäßrigen Lösung nach oben und sammelten sich dort in einem geeignet abgetrennten Gefäß, so daß eine nachträgliche Rück-

[1]) Phil. Mag. (6), **15**, 499 (1908); **17**, 466 (1909); Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 129 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 545 (1914).

diffusion des von den Tropfen beim Zusammenfließen wieder abgegebenen adsorbierten Stoffes möglichst vermieden wurde. Die Gehaltsänderung in der Flüssigkeitssäule wurde mit Hilfe der Tropfenzahl oder gewichtsanalytisch festgestellt. Beim Quecksilber ließen *Lewis* sowie *Patrick* einen Strom feiner *Hg*-Tröpfchen durch eine längere Säule der wäßrigen Lösung fallen und bestimmten nachträglich die Konzentration in der durchströmten Flüssigkeit; *Lewis* benutzte dazu wieder die Änderung der Grenzflächenspannung, während *Patrick* unmittelbar den Gehalt gewichtsanalytisch oder kolorimetrisch bestimmte. Störend ist bei diesen Messungen, daß die *Hg*-Tropfen bei ihrem Zusammenfließen unten den adsorbierten Stoff wieder abgeben, und daß sich dieser infolge der lebhaften Rührung, die der Strom von Tropfen verursacht, rasch in der ganzen Flüssigkeitssäule verteilt; dadurch wird die durch die Adsorption bewirkte Konzentrationsverringerung weitgehend wieder aufgehoben. *Patrick* begegnete dieser Störung, indem er die wäßrige Lösung in langsamem Strom dem Strom der *Hg*-Tropfen entgegenführte und sie in der Nähe der Eintrittsstelle des letzteren nach außen abfließen ließ.

Die Versuche ergaben, daß zweifellos eine Adsorption vorhanden ist, die mit der Erniedrigung des σ_{ff} durch den gelösten Stoff zusammenhängt. Am deutlichsten geht dies aus zwei Figuren von *Patrick* hervor, von denen Fig. 16 *a* die Abhängigkeit des σ_{ff} (Quecksilber - Wasser) von der Konzentration der gelösten Stoffe wiedergibt, während die Fig. 16 *b* und *c* die adsorbierte Menge als Funktion der Konzentration darstellt (die *c*-Werte sind in Millimol i. L. angegeben, die *a*-Werte in einem relativen Maße). Man sieht, die Reihenfolge in der Adsorbierbarkeit ist bei den vier Stoffen Mercuronitrat, Salizylsäure, Pikrinsäure, Neufuchsin dieselbe, in der sie auch das σ_{ff} erniedrigen. Noch weniger erniedrigen Morphinchlorhydrat und Kaffein das σ_{ff}; dementsprechend ist die Adsorption so gering, daß sie sich mit den vorhandenen analytischen Methoden nicht bestimmen ließ.

Man könnte gegen diese Versuche Bedenken erheben, weil bei dem Quecksilber weitgehend elektrokapillare Einflüsse zu berücksichtigen sind, auf die später (vgl. S. 391) noch eingegangen wird. Diese werden wohl dadurch zerstreut, daß die Messungen unter völlig vergleichbaren Bedingungen angestellt wurden, und daß es sich nicht etwa einseitig um die Aufnahme eines Ions handelt, sondern zweimal — beim Mercuronitrat und beim Neufuchsin — wurde seinem Gehalt nach das Kation bestimmt, zweimal — bei der Salizyl- und Pikrinsäure — das Anion. Es wurde übrigens noch ausdrücklich nachgewiesen, daß sich die Konzentration nicht ändert, wenn die wäßrigen Lösungen der genannten Stoffe einfach über Quecksilber stehen.

Was die Gültigkeit der einfachen *Gibbsschen* Adsorptionsformel anbetrifft (Formel 3, S. 66), so kann man sie nicht mit Hilfe der *Patrickschen* Versuche prüfen, da die von ihm benutzte Gegenstrommethode nur relative Werte ergibt. Die Messungen von *Lewis* sind vielleicht weniger genau, aber eher als absolut anzusehen. Bei der Adsorption der Elektrolyte KCl, $CuCl_2$, $AgNO_3$ an der Grenzfläche Wasser - Petroleumkohlenwasserstoff bestätigte sich diese Formel nicht; die beobachteten Werte der adsorbierten Mengen a lagen in der Größenordnung von etwa 10^{-8} g/qcm, die auf Grund der Erniedrigung der Grenzflächenspannung berechneten in der Größenordnung von 10^{-9}. Bei den von *Lewis* untersuchten Nichtelektrolyten — Kaffein an der Grenzfläche Wasser - Petroleumkohlenwasserstoff,

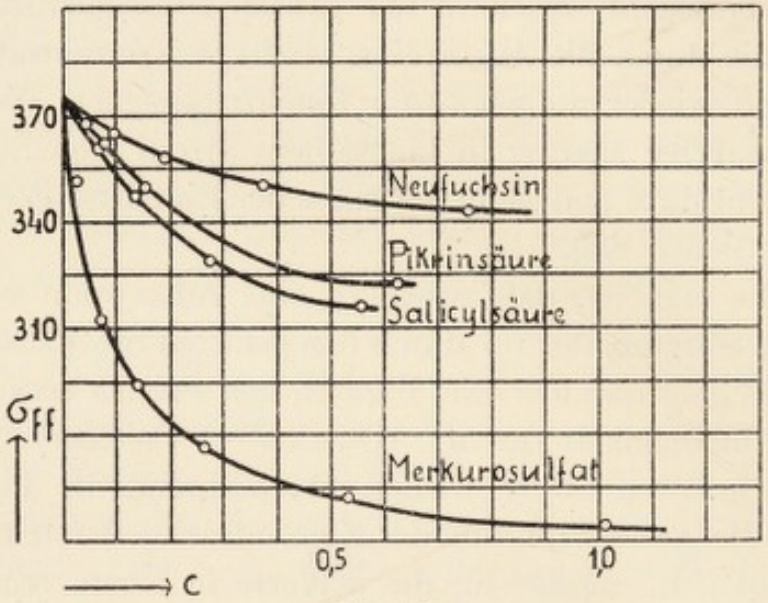


Fig. 16a.
σ_{ff}-c-Kurven an der Grenzfläche Quecksilber-wässrige Lösung.

Anilin an der Grenzfläche Wasser - Quecksilber — war die adsorbierte Menge unterhalb bzw. an der Grenze der analytischen Nachweisbarkeit, was den auf Grund des σ_{ff} berechneten Werten nicht widersprach. Bei den Elektrolyten können sehr wohl Umstände mitsprechen, denen zufolge die Voraussetzung für die Gültigkeit der einfachen *Gibbsschen* Adsorptionsformel nicht erfüllt ist.

Es sei noch auf die Gestalt der Adsorptionskurve aufmerksam gemacht, wie sie aus der Fig. 16 *b* und *c* hervorgeht: Auffallend große adsorbierte Mengen bei kleinen Konzentrationen, bei wachsender Konzentration ein Anwachsen, das nicht proportional ist, sondern viel weniger stark ansteigt und schließlich bei höheren Kontraktionen eine Sättigung, die sich kaum mehr ändert. Dieser Verlauf entspricht völlig der Adsorption an festen Grenzflächen. Für diesen gilt, wie man später, S. 232, sehen wird, die Gleichung

$$a = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}.$$

Hier ist a die adsorbierte Menge, α und $\frac{1}{n}$ sind Konstanten. Die Formel gilt nur in einigem Abstand von der Sättigung und läßt sich nur für den gekrümmten Anstieg der Kurve anwenden, auf den bei den *Patrickschen*

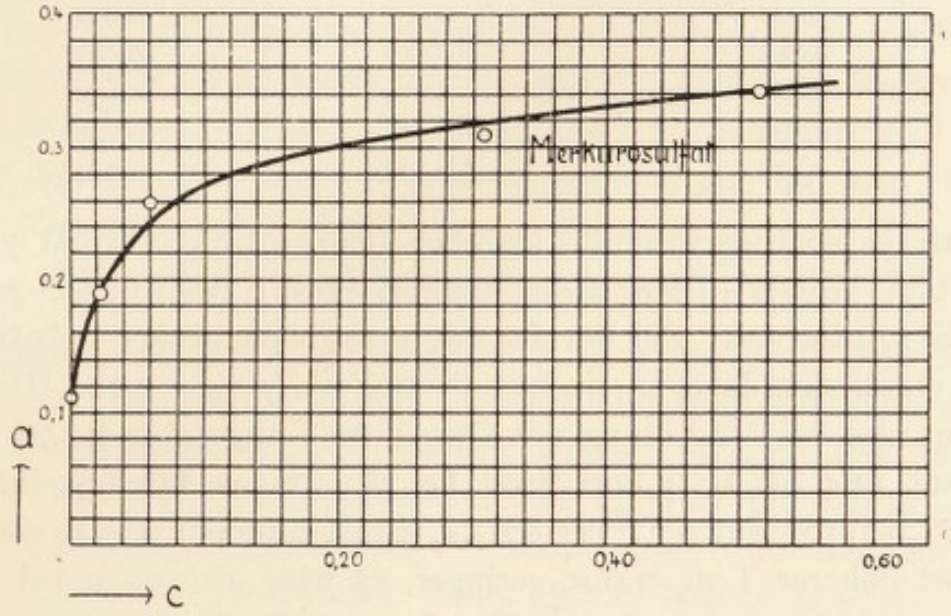


Fig. 16b.
Adsorption an der Grenzfläche Quecksilber-wässrige Lösung.

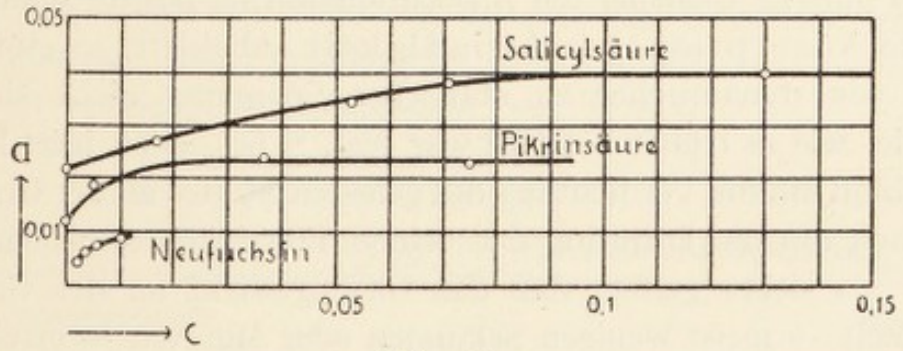


Fig. 16c.
Adsorption an der Grenzfläche Quecksilber-wässrige Lösung.

Versuchen nicht allzuviel Punkte fallen[1]). Es ist daher in der nachfolgenden Tabelle nur ein Beispiel zahlenmäßig angeführt, um einen Begriff davon zu geben, wie groß die Konzentrationsänderung ungefähr ist.

Lewis suchte vergeblich bei der Adsorption des glykocholsauren Natriums an der Grenzfläche Wasser - Petroleumkohlenwasserstoff eine Adsorptionswärme zu messen. Aber er konnte aus der Änderung des Sinnes, den der Temperaturkoeffizient der Grenzflächenspannung erfährt,

[1]) Die Kurve für Neufuchsin, die durchaus in diesen Bereich fällt, stimmt auch befriedigend mit dieser Gleichung überein.

Tabelle 32.
Adsorption von Salizylsäure an der Grenzfläche Wasser-Quecksilber. Zimmertemperatur.

Ursprüngliche Konzentration Millimol i. L.	Endkonzentration c Millimol i. L.	Adsorbierte Menge[1] Millimol i. L.
0,022	0,000	0,022
0,044	0,017	0,027
0,087	0,053	0,034
0,109	0,071	0,038
0,218	0,178	0,040

zeigen, daß sie positiv sein muß. Daß der Temperaturkoeffizient γ für das reine System Wasser - Petroleumkohlenwasserstoff positiv ist, geht aus Tab. 33, S. 129 hervor. Bei der Lösung des glykocholsauren Salzes (3 g im Liter) ergab sich dagegen ein negativer Wert, $\gamma = -0{,}004$. Die Spannung steigt also bei der Lösung mit steigender Temperatur (11,76 dyn/cm bei 16° auf 14,4 bei 67°) und sinkt bei den reinen Flüssigkeiten (von 48 dyn/cm bei 16° auf 37,1 bei 67°). Es ist offenbar die Erniedrigung des σ_{ff} bei höherer Temperatur geringer, es wird also auch bei höherer Temperatur weniger adsorbiert. Da demgemäß die Adsorption durch sinkende Temperatur begünstigt wird, so muß nach dem Grundsatz von *van 't Hoff* und *Le Chatelier* die Adsorptionswärme positiv sein.

Was die Adsorptionsgeschwindigkeit anbetrifft, so gibt hier der Übergang von dynamischer zu statischer Spannung nicht einfach ein Maß für sie, wie es früher der Fall war (vgl. S. 69), denn jetzt handelt es sich nicht bloß um die Verdichtung des gelösten Stoffes an der Grenzfläche, sondern auch um die Diffusion der beiden Flüssigkeiten ineinander. Es kann aber als sicher gelten, daß das Gleichgewicht an der Grenzfläche in kurzer Zeit — meist wenigen Sekunden oder Minuten — erreicht wird, denn der stationäre Zustand, der bei der *Patrickschen* Versuchsanordnung eintrat, hatte sich in wenigen Minuten eingestellt.

Einfluß der Temperatur auf die Grenzflächenspannung flüssig-flüssig.

Die Grenzflächenspannung zweier nicht in allen Verhältnissen mischbarer Flüssigkeiten wird beim kritischen Lösungspunkt der beiden Flüssigkeiten Null; dieser kann sowohl ein oberer wie ein unterer sein: Im ersten

[1] Die adsorbierte Menge ist hier einfach die Differenz von der ursprünglichen Konzentration und der Endkonzentration, die bei dem Strom von *Hg*-Tröpfchen und Gegenstrom von Lösung stationär erreicht wurde.

Fall sinkt im allgemeinen die Grenzflächenspannung mit steigender Temperatur, im letzteren wächst sie. Man muß ferner berücksichtigen, daß man es stets mit Lösungen zu tun hat, und daß man verschieden konzentrierte Phasen bei verschiedenen Temperaturen vergleicht. Denn es ändert sich ja die Zusammensetzung der im Gleichgewicht befindlichen beiden Phasen mit der Temperatur. Man hat also niemals so einfache Verhältnisse wie bei der Oberflächenspannung einer reinen, nicht assoziierten Flüssigkeit.

Es liegen nur wenig Messungen über den Einfluß der Temperatur auf die Grenzflächenspannung vor. Nimmt man vorläufig an, daß sich auch hier die Spannung in erster Annäherung geradlinig mit der Temperatur ändert, also nach einer Gleichung

$$\sigma_{ff\,t} = \sigma_{ff\,0}[1 - \gamma\,(t - t_0)],$$

so ergibt sich, daß γ der Größenordnung nach wenig von den Werten verschieden ist, die bei der Oberflächenspannung gefunden wurden.

Die nachfolgende Tabelle enthält einige γ-Werte, und zwar wurde bei der Berechnung für σ_{ff_0} einfach der σ_{ff}-Wert bei der tieferen Temperatur genommen. Bei Wasser - Äther steigt also die Grenzflächenspannung mit der Temperatur. Das gleiche fanden *Morgan* und *W. E. Evans*[1]) für Wasser - Triäthylamin. Sie erhielten auch eine recht verwickelt verlaufende Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung Wasser - Phenol, die sich wohl auf die gleichen Umstände wird zurückführen lassen, wie die eigentümliche Abhängigkeit der Oberflächenspannungen von wäßrigen Phenollösungen (vgl. S. 105).

Tabelle 33.

Einfluß der Temperatur auf die Grenzflächenspannung σ_{ff}.

Flüssigkeitspaar	σ_{ff}		γ	Beobachter
Quecksilber-Benzol	342	(20°)	+ 0,004	*Cantor*[2])
Wasser-Petroleumkohlenwasserstoff .	48	(16°)	+ 0,005	*W. C. Mc C. Lewis*[3])
Wasser-Äthyläther	9,12	(14°)	— 0,009	*Antonow*[4])

Wie sich die Grenzflächenspannung in der Nähe des kritischen Mischungspunktes ändert, wird später, S. 136, erörtert werden, im Zusammenhang mit dem Verhalten der Oberflächenspannungen der beiden einzelnen flüssigen Phasen.

Irgendeine einfache Beziehung nach Art der *Eötvösschen* Regel ist auch

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2151 (1917).
[2]) Loc. cit., S. 117. [3]) Loc. cit., S. 117. [4]) Loc. cit., S. 118.

hier nur bedingt zu erwarten, da man es ja stets mit Lösungen zu tun hat (vgl. S. 104).

Bei Lösungen dritter Stoffe werden sehr mannigfaltige Verhältnisse auftreten, wie sie schon oben, S. 128, bei Erörterung der Adsorptionswärme berührt wurden. Im allgemeinen wird ein ähnlicher Zusammenhang mit der Veränderung des Lösebestrebens bestehen, wie man ihn bei der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Lösungen kennen gelernt hat (vgl. S. 104).

Einfluß des Druckes auf die Grenzflächenspannung flüssig-flüssig.

Während an der Grenze flüssig-gasförmig der Einfluß einer Änderung des Gesamtdruckes nicht verfolgt werden kann, läßt er sich für die Grenzfläche zweier Flüssigkeiten bestimmen. *Lynde*[1]) hat derartige Versuche in der nachfolgenden Weise ausgeführt: Es wurde die Steighöhe der einen Flüssigkeit in einem Kapillarrohr bestimmt, das in eine andere Flüssigkeit hineinragte. Diese letztere erfüllte das Innere der Druckbombe und ermöglichte die Übertragung des Druckes. Zwei einander gegenüberliegende Fenster gestatteten es, die Bewegungen des Meniskus zu messen. Es ist zu berücksichtigen, daß der Druck sowohl unmittelbar die Steighöhe ändert, als auch mittelbar deshalb wirkt, weil er die Dichte ändert. Ist

$$\sigma_{ff} = \frac{1}{2} r g h (\varrho_1 - \varrho_2)$$

die Gleichung für die Steighöhe, so ist

$$\frac{d\sigma}{dp} = \frac{1}{2} r g (\varrho_1 - \varrho_2) \frac{\partial h}{\partial p} + \frac{1}{2} r g h \left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial p} - \frac{\partial \varrho_2}{\partial p} \right);$$

dividiert man schließlich durch die obere Gleichung, so ergibt sich

$$\frac{1}{\sigma_{ff}} \frac{d\sigma_{ff}}{dp} = \frac{1}{h} \frac{\partial h}{\partial p} + \frac{1}{\varrho_1 - \varrho_2} \left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial p} - \frac{\partial \varrho_2}{\partial p} \right).$$

Den ersten Ausdruck rechts erhält man aus der Beobachtung, der zweite läßt sich aus den Kompressibilitäten der beiden Flüssigkeiten berechnen.

Der prozentische, relative Druckkoeffizient

$$\left(\frac{100}{\sigma} \cdot \frac{d\sigma}{dp} \right)$$

war sowohl positiv (bei Quecksilber - Wasser, Quecksilber - Äther, Wasser - Schwefelkohlenstoff) wie auch negativ (bei Wasser - Äther, Wasser - Chloro-

---

[1]) Phys. Rev. **22**, 181 (1906).

form). Sein absoluter Wert erreichte ungefähr 1% bei Quecksilber - Wasser und Wasser - Chloroform, 3% bei Wasser - Schwefelkohlenstoff und 20% bei Wasser - Äther für eine Druckänderung bis zu etwa 3000 kg. In diesem Bereich ist der Druckkoeffizient der Grenzflächenspannung eine geradlinige Funktion des Druckes. Fraglos hängt sein Sinn und seine Größe eng mit der Druckabhängigkeit der Löslichkeit der beiden Flüssigkeiten ineinander zusammen, von der nur wenig Näheres bekannt ist.

Die Spannung an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten und die Oberflächenspannungen der letzteren gegen den Gasraum.

Die Frage nach einer Symbasie zwischen Grenzflächenspannung und Oberflächenspannung wurde schon oben, S. 121, kurz berührt. Auch bei den auf S. 95 besprochenen Bewegungserscheinungen unter dem Einfluß des Dampfes eines kapillaraktiven Stoffes handelt es sich im Grunde um die Wechselwirkung von Oberflächenspannungen und Grenzflächenspannung. Im folgenden sollen diese Beziehungen in ihrem Zusammenhang erörtert werden. Sie werden recht augenfällig durch eben jene Bewegungserscheinungen, die bei der Berührung zweier Flüssigkeiten mit stark verschiedenen Oberflächenspannungen auftreten, und sind aus dem Verhalten von Wasser gegen Alkohol so wohlbekannt, daß es nicht nötig ist, sie im einzelnen zu beschreiben. Das Wesentliche besteht darin, daß ein Tropfen einer Flüssigkeit B, auf die Oberfläche einer zweiten, A, gebracht, im allgemeinen nicht in Ruhe bleibt, sondern daß er zu einer feinen Schicht über die Oberfläche der Flüssigkeit A ausgebreitet wird.

Es fragt sich, unter welchen Bedingungen findet eine solche Ausbreitung statt? Wenn sich der Tropfen von B auf A so befindet, wie es in Fig. 17 dargestellt ist, so steht der Punkt P unter dem Einfluß dreier Kraftwirkungen: In der Richtung $P\,A$ wirkt die Oberflächenspannung σ_A der Flüssigkeit A gegen den Gasraum, in der Richtung $P\,B$ die Oberflächenspannung σ_B der reinen Flüssigkeit B, in der Richtung $P\,C$ die Spannung an der Grenzfläche von A und B σ_{AB}. Es sei zunächst angenommen, daß die Flüssigkeiten im Gleichgewicht völlig miteinander mischbar sind, daß also σ_{AB} als dynamische, der Null zustrebende Spannung, sehr klein ist: Dann wird sich die Flüssigkeit B über A ausbreiten, wenn $\sigma_A > \sigma_B$ ist. Der Versuch bestätigt auch durchaus den Satz: Von zwei völlig mischbaren Flüssigkeiten breitet sich die mit der kleineren Oberflächenspannung auf der mit der größeren aus. Man kann also allein aus den Ausbreitungserscheinungen darauf schließen, welche von zwei völlig mischbaren Flüssigkeiten die größere Oberflächenspannung

hat. Schon sehr kleine Unterschiede im σ machen sich so bemerkbar; denn es breitet sich eine wärmere Flüssigkeit auf einer chemisch völlig gleichen, kälteren aus.

Hat das σ_{AB} endliche Werte, sind die Flüssigkeiten also nicht völlig mischbar, so ergeben sich verschiedene Möglichkeiten[1]): Es mag immer $\sigma_A > \sigma_B$ sein, nur soll einmal σ_{AB} groß, das andere Mal klein sein. Damit sich B auf A ausbreitet, muß nach Fig. 17

$$\sigma_A > \sigma_B + \sigma_{AB} \qquad (1)$$

sein. Ist σ_{AB} ziemlich groß, so kann der Fall eintreten, daß σ_A nicht merklich größer oder gar kleiner ist als $\sigma_B + \sigma_{AB}$. Man muß nämlich weiter noch bedenken, daß σ_A und σ_B nicht unverändert bleiben; B löst sich in A und umgekehrt, und zwar dürfte nach den Überlegungen auf S. 74 die veränderte statische Spannung von A, σ'_A kleiner als σ_A sein, während σ'_B eher größer als σ_B sein dürfte; und selbst wenn sich B zu wenig oder zu langsam in A löst, um dadurch rasch seine Oberflächenspannung zu erniedrigen, so kann man annehmen, daß Dampf von B (etwa Benzol) schnell an der Oberfläche von A (Wasser) adsorbiert wird und infolge der Veränderung der Oberflächenschicht die Spannung herabsetzt. Dann kann die Bedingung erfüllt sein

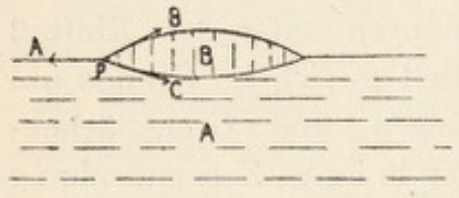


Fig. 17.

$$\sigma'_A \leqq \sigma'_B + \sigma_{AB}.$$

In diesem Fall braucht sich nicht einmal der erste Tropfen von B auf A auszubreiten: Der Dampf von B bzw. die ersten Spuren der Flüssigkeit genügen, σ_A auf σ'_A zu erniedrigen, und der Rest der Flüssigkeit bleibt linsenförmig auf der Oberfläche ruhen. Dieser Fall tritt in der Tat namentlich dann auf, wenn σ_{AB} ziemlich groß ist, z. B. bei Wasser - Petroleum, Wasser - Benzol, Wasser - Chloroform u. a. m. (vgl. Tabelle 30 S. 118).

Ist umgekehrt σ_{AB} sehr klein, wie bei Flüssigkeiten, die reichlich miteinander mischbar sind, so beobachtet man folgendes: Der erste Tropfen von B breitet sich auf A aus, eben weil

$$\sigma_A > \sigma_B + \sigma_{AB}.$$

---

[1]) Siehe hierüber vor allem die Untersuchungen von Frl. *A. Pockels* [Nature **43**, 437 (1891); **46**, 418 (1892); **48**, 152 (1893); **50**, 223 (1894); Wied. Ann. **67**, 668 (1899); Ann. d. Physik (4), **8**, 854 (1902); Physik. Zeitschr. **17**, 142, 441 (1916); Die Naturwiss. **5**, 137, 149 (1917)]; ferner auch *Hardy* [Proc. Roy. Soc. London **86**, A, 610 (1912); **88**, A, 303, 313 (1913)].

Er genügt aber nicht, um A an B zu sättigen, und σ_A so weit auf ein σ'_A herabzusetzen, daß sich nicht noch ein weiterer Tropfen von B ausbreitet, weil doch

$$\sigma'_A > \sigma_B + \sigma_{AB},$$

und so kann es bei vielen weiteren Tropfen fortgehen und hört erst auf, wenn A mit einer Schicht von B überzogen ist. Dieser Fall findet sich bei Flüssigkeitspaaren mit kleinem σ_{AB}, wie Wasser - Äthyläther, Wasser - Terpentinöl, Wasser - Leinöl u. a. m.

Alles, was σ_{AB} verkleinert, begünstigt auch die Ausbreitung. Zu diesen Bedingungen gehört die Anwesenheit von gelösten Stoffen, die das σ_{AB} stark herabsetzen. Während z. B. reines Petroleum mit einem $\sigma_{AB} = 48{,}3$ auf Wasser linsenförmig ruhen bleibt, breitet sich mastixhaltiges Petroleum mit einem $\sigma_{AB} = 16{,}3$ lebhaft aus[1]).

Dies gilt für Stoffe, die vor allem in B löslich sind, und die Spannung σ_B und σ_{AB} erniedrigen. Bei solchen gelösten Stoffen, die auch in A löslich sind, und die Spannung σ_A herabsetzen, wird umgekehrt die Bildung linsenförmiger Tropfen von B auf A begünstigt. Hat man z. B. ein Öl, das etwas Fettsäure enthält, und bringt man davon einen Tropfen auf Wasser, so wird sich die Fettsäure zuerst ausbreiten; denn sowohl deren σ_B wie vor allem deren σ_{BA} ist kleiner als das σ_B bzw. das σ_{AB} des Öls. Durch die so auf der Wasseroberfläche entstehende Fettsäureschicht wird deren Spannung so weit erniedrigt, daß sich der Rest des Öls gar nicht ausbreitet, weil eben σ'_A nicht mehr größer ist als $\sigma_B + \sigma_{AB}$. Es ist nicht einmal ausgeschlossen, daß an der Oberfläche eine hydrolytische Spaltung des Öls begünstigt wird — weil ja die Ölsäure die Spannung so stark erniedrigt und, wie später (vgl. S. 187) zu erörtern sein wird, die Oberflächenspannung ein chemisches Gleichgewicht in dem Sinne zu verschieben bestrebt ist, daß sich kapillaraktive Stoffe bilden, — so daß man auch bei einem ursprünglich ölsäurefreien Öl infolge der Entstehung von Spuren freier Ölsäure die eben beschriebene Erscheinung beobachtet.

Das gleiche gilt, wenn die Oberfläche von A von vornherein mit einem oberflächenaktiven Stoff verunreinigt ist; das σ_A ist dann gleich von Anfang an so klein, daß es das $\sigma_B + \sigma_{AB}$ nicht überwiegt. Es ist daher unter Umständen ein Kennzeichen der Reinheit einer Oberfläche, z. B. der des Quecksilbers, daß sich ein Tropfen einer anderen Flüssigkeit darauf ausbreitet.

Immer wieder werden nun die Vorgänge dadurch sehr mannigfaltig, daß die Geschwindigkeit, mit der sich die Grenzflächenspannungen ausbilden, verschieden ist. Als Beispiel sei folgendes angeführt[2]): Reine

---

[1]) Frl. *Pockels*, Wied. Ann. **67**, 668 (1899).

[2]) Frl. *Pockels*, Physik. Zeitschr. **17**, 143—144 (1916).

Kohlenwasserstoffe bleiben linsenförmig auf Wasser liegen, ebenso reine Öle, letztere, weil sich eine Adsorptionsschicht ausbildet. Eine Lösung von Ölen in Petroleum dagegen breitet sich zuerst aus und zerfällt dann in linsenförmige Flecken. Es beruht dies darauf, daß die Lösung einmal eine kleinere Grenzflächenspannung σ_{AB} hat, als die reine Flüssigkeit, und daß sich ferner die erniedrigte Oberflächenspannung σ'_A nicht so rasch ausbildet; es breitet sich also der Tropfen zuerst aus, weil

$$\sigma_A > \sigma_B + \sigma_{AB},$$

und erst wenn sich σ'_A ausgebildet hat, zerfällt er in Linsen, weil dann

$$\sigma'_A \leqq \sigma_B + \sigma_{AB}.$$

Ob eine Adsorptionsschicht von dem aufgesetzten Tropfen ausgeht oder nicht, läßt sich an Bewegungserscheinungen der Oberfläche erkennen. Um sie festzustellen, bestäubt man die Oberfläche mit einem reinen, kapillarinaktiven Pulver (ausgeglühte Kohle, Talk u. dgl.). Bildet sich vor dem Tropfen eine Adsorptionsschicht, so wird in einem erheblichen Umkreis die Oberflächenspannung erniedrigt und das Pulver zurückgedrängt, weil es von diesen Stellen niedrigerer Oberflächenspannung zu entfernter liegenden Stellen höherer Spannung gezogen wird. Die Erscheinung fehlt, wenn sich keine Adsorptionsschicht bildet[1]).

Es sind also folgende Fälle als charakteristisch zu unterscheiden:

1. Ausbreitung von Flüssigkeit B auf Flüssigkeit A, weil σ_{AB} (und σ_B) sehr klein ist; z. B. Äther auf Wasser, oder ein mastixhaltiges Petroleum auf Wasser.
2. Linsenförmiges Liegenbleiben von B auf A, weil σ_{AB} groß ist, ohne daß σ_A klein zu sein braucht. Keine Ausbildung einer Adsorptionsschicht, kein »Lösungsstrom«; z. B. ein reiner Petroleumkohlenwasserstoff auf Wasser.
3. Linsenförmiges Liegenbleiben von B auf A, vor allem weil σ'_A klein ist; Ausbildung einer Adsorptionsschicht, »Lösungsstrom«; Beispiele sind Benzol auf Wasser, Fettsäuren auf Wasser, fettsäurehaltige Öle und Kohlenwasserstoffe auf Wasser, u. a. m.

Es ergibt sich jetzt die Frage: Ist für den Fall, daß ein Tropfen linsenförmig auf einer Flüssigkeit ruht, wirklich ein Gleichgewicht

$$\sigma'_A = \sigma'_B + \sigma_{AB}$$

[1]) Man findet für diesen Bewegungsvorgang vielfach die Bezeichnung »Lösungsstrom« und für die veränderte, durch eine Adsorptionsschicht verunreinigte Oberfläche die Bezeichnung »anomale Oberfläche«.

vorhanden, d. h., ist die Richtung, in der $\sigma'_B + \sigma_{AB}$ wirkt, der von σ'_A entgegengesetzt, aber auf der gleichen Graden liegend, oder stoßen die beiden Flüssigkeiten in einem endlichen Randwinkel zusammen, dessen Cosinus dann in die Formel eingehen würde? Tatsächlich scheint der Randwinkel in vielen Fällen praktisch o zu sein, denn innerhalb der Fehlergrenzen erweist sich

$$\sigma_{AB} = \sigma'_A - \sigma'_B, \qquad (2)$$

vorausgesetzt, daß man wirklich dafür sorgt, daß die Gleichgewichtsspannungen σ'_A und σ'_B, nicht σ_A und σ_B, in die Gleichung eingesetzt werden. Diese Bedingung scheint von den bisherigen Beobachtern nur *Antonow*[1]) ausreichend erfüllt zu haben, und sie ist keineswegs ganz leicht zu erfüllen. So fand der genannte Forscher bei mit Chloroform gesättigtem Wasser ohne besondere Vorsichtsmaßregeln ein σ'_A von 61—64 dyn/cm; wurde aber die Flüssigkeit in der Weise in die Versuchspipette gedrückt, daß der pressende Luftstrom durch ein Chloroform-Wassergemisch trat, also mit Chloroformdampf gesättigt war, so ergab sich ein Wert von 54,0 dyn/cm.

In der nachfolgenden Tabelle, die zur Prüfung dieser Formel nach den Ergebnissen von *Antonow* mitgeteilt ist, bezieht sich das σ_A' stets auf Wasser, das σ'_B stets auf die andere Flüssigkeit. Man kann also in vielen Fällen die Grenzspannung wohl aus den Gleichgewichtsspannungen, nicht aus den Oberflächenspannungen der reinen Flüssigkeiten berechnen.

Tabelle 34.

Beziehung der Grenzflächenspannung σ_{AB} zu den Oberflächenspannungen σ'_A und σ'_B.

Flüssigkeitspaar	σ'_A	σ'_B	$\sigma_{AB} = \sigma'_A - \sigma'_B$	σ_{AB} (beob.)
Wasser-Benzol (Zimmertemperatur). .	60,0	28,2	31,8	32,6
Wasser-Isobutylalkohol (18°). . . .	23,9	22,5	1,4	1,76
Wasser-Isoamylalkohol (20°)	25,7	21,1	4,6	4,4
Wasser-Äthyläther (14°)	26,7	17,3	9,4	9,12
Wasser-Chloroform (Zimmertemperatur)	54,0	26,6	27,4	27,7

Bemerkenswert ist das Verhalten der Flüssigkeiten in ihrem kritischen Mischungspunkt. Dort ist $\sigma_{AB} = 0$, also nach der erwähnten Gleichung $\sigma'_A = \sigma'_B$. Nun ergaben aber die Versuche von *Whatmough*[2]) — und

[1]) Loc. cit., S. 117; siehe auch Frl. *A. Pockels*, Wied. Ann. **67**, 668 (1899).
[2]) Loc. cit., S. 31.

Antonow[1]) bestätigte es —, daß bereits in merklicher Entfernung vom kritischen Mischungspunkt die Oberflächenspannungen der beiden Schichten sich nur sehr wenig voneinander unterschieden. Es näherte sich also das σ_{AB} ganz allmählich dem Nullwert, d. h., es ist nicht nur selbst im kritischen Mischungspunkt 0, sondern auch

$$\frac{d\sigma_{AB}}{dt} = 0.$$

Dies ließ sich durchaus erwarten: Nach der Theorie von *van der Waals* (vgl. S. 40) ist bei der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit nicht nur ihre Oberflächenspannung, sondern auch deren Differentialquotient nach der Temperatur gleich Null; es ist deswegen durchaus verständlich, daß sich die Grenzflächenspannung und ihr Differentialquotient nach der Temperatur bei dem kritischen Mischungspunkt zweier Flüssigkeiten ebenso verhalten.

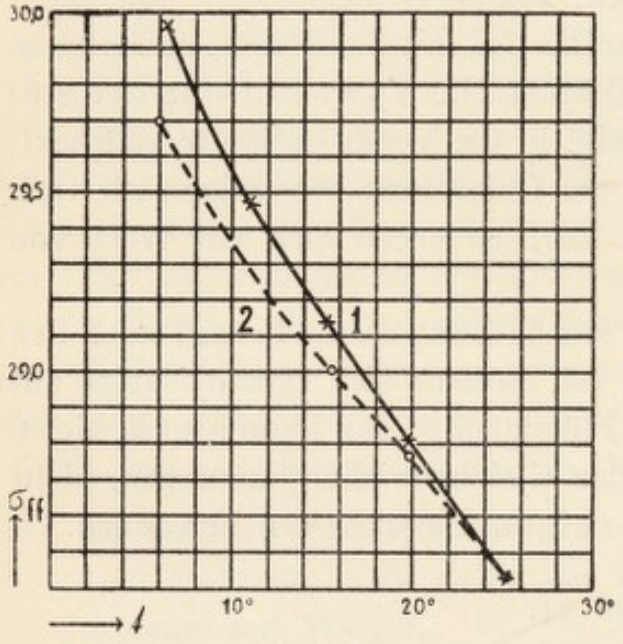


Fig. 18.
σ-t-Kurven der zwei Phasen eines Flüssigkeitsgemisches.

In Fig. 18 sind nach den Versuchen von *Whatmough* die σ-t-Kurven für die beiden Phasen eines Gemisches von Wasser-Isobuttersäure eingetragen, und zwar bezieht sich Kurve 1 auf die wäßrige, Kurve 2 auf die Isobuttersäurephase; man erkennt, wie sie sich berühren, beim kritischen Mischungspunkt (etwa 24°) vereinen und in die σ-t-Kurve der einphasigen Lösung oberhalb 25° übergehen.

Es könnte zunächst etwas seltsam scheinen, daß zwei Phasen so verschiedener Zusammensetzung, wie etwa Wasser - Isobuttersäure bei 15°, (18,82% Isobuttersäure im Wasser, 62,59% in der Isobuttersäurephase) so wenig verschiedene Oberflächenspannungen haben (29,1 bzw. 29,0 dyn/cm, siehe Fig. 18). Dies wird aber verständlich, wenn man etwa die σ-c-Kurven für wäßrige Isobuttersäurelösungen bei 26,2 und 22° vergleicht, wie sie Fig. 19 *a* und *b* nach Versuchen von *Antonow*[2]) darstellen. Das kritische Gebiet fällt in den horizontalen Ast der Kurve, in der sich die Spannung nur sehr wenig mit der Konzentration ändert.

[1]) Journ. d. Chim. Phys. **5**, 364 (1907).
[2]) Loc. cit., unter [1]).

— Man hat bisweilen gesagt, wenn sich zwei Flüssigkeiten beim kritschen Mischungspunkt völlig ineinander auflösen, so werde ihre Grenzfläche unendlich groß, und man hat an die Möglichkeit gedacht, daß die Grenzflächenspannung durch den Nullpunkt zu negativen Werten übergehe, und daß diese negative Spannung die Oberflächenvergrößerung, d. h. die

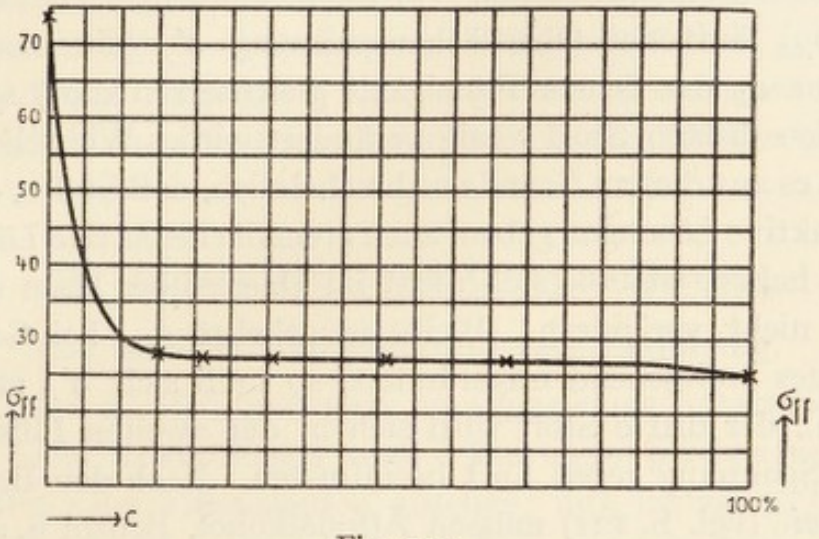


Fig. 19a.

σ_{ff}-c-Kurve der wäßrigen Isobuttersäurelösungen bei 26,2°.

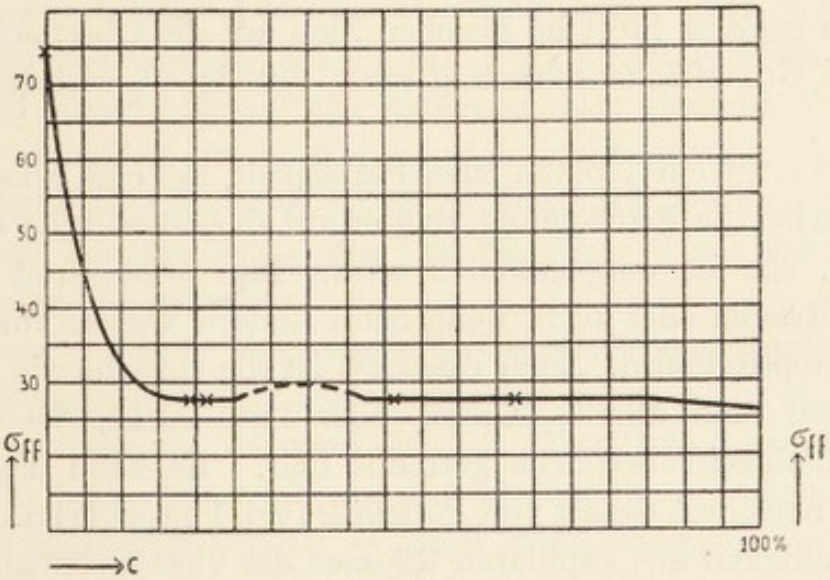


Fig. 19b.

σ_{ff}-c-Kurve der wäßrigen Isobuttersäurelösungen bei 22°.

gegenseitige völlige Auflösung bedinge. Dies Bild scheint aber nicht zweckmäßig; denn die Auflösung besteht nicht in einem Oberflächenphänomen, es tritt keine Faltelung der Grenzfläche zu einer unendlich großen Fläche ein. Ein Vorgang ganz anderer Art, die durch die Wärmebewegung bedingte Diffusion, verursacht die gegenseitige Auflösung der beiden Flüssigkeiten und dies, noch ehe der kritische Mischungspunkt erreicht wird, bei stetem Vorhandensein einer positiven Grenzflächenspannung. Beim kritischen

Mischungspunkt ist zunächst auch eine positive dynamische Grenzflächenspannung vorhanden, bis die gegenseitige Auflösung vollständig geworden ist[1]). —

Hat man Lösungen eines dritten Stoffes, so läßt Gleichung (2) erkennen, daß verschiedene Möglichkeiten vorliegen können. Die Grenzflächenspannung σ_{AB} läuft der Oberflächenspannung σ'_A (die man nicht ohne weiteres dem σ_A der reinen Flüssigkeit gleichsetzen darf) symbat, wenn σ'_B durch den dritten Stoff wenig verändert wird. Wie schon auf S. 121 bemerkt, ist es aus diesem Grunde wahrscheinlich, daß Stoffe, die in Wasser oberflächenaktive Lösungen geben, auch grenzflächenaktive Lösungen gegen Quecksilber haben, weil sie sich nicht im Quecksilber lösen und dessen σ gegen Luft nicht verändern. Bleibt umgekehrt σ_{AB} bei Gegenwart des dritten Stoffes weitgehend unverändert, so muß sich σ'_B stark mit σ'_A ändern, d. h., der dritte Stoff wird sich in der zweiten Flüssigkeit lösen und dessen Spannung gegen Luft beeinflussen. Nach den Beobachtungen von *Bubanović* (vgl. S. 121) müssen Äthylalkohol, Benzol u. a. im System Wasser - Olivenöl zu dieser Gruppe von Stoffen gehören. Mit dem eben Gesagten sind die Grundsätze gegeben, nach denen man voraussagen kann, wie weit ein gelöster Stoff im gleichen Sinn auf die Oberflächenspannung und auf die Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit wirken wird.

Bisweilen zeigt ein Tropfen einer Flüssigkeit, auf eine Flüssigkeitsoberfläche gebracht, die Erscheinung, daß er auf der Oberfläche eine Zeitlang dahingleitet, ehe er aufgenommen wird. Man beobachtet dies manchmal beim Titrieren oder auch, wenn beim Rudern Wasser von den Ruderschaufeln verspritzt wird. Nach *Gossart*[2]) ist die Ursache wie beim *Leidenfrost*phänomen eine dünne Dampf- oder Luftschicht, die den Tropfen und die Flüssigkeitsoberfläche getrennt hält. Es kann dies leicht eintreten, weil nach dem Gesetz von *Poiseuille* (vgl. Formel (1) S. 115) die Ausflußgeschwindigkeit aus kapillaren Räumen der vierten Potenz des Radius proportional ist; die letzte feinste Gasschicht wird also verhältnismäßig langsam durchbrochen. *Gossart* fand, daß im allgemeinen nur ein Tropfen einer Flüssigkeit auf einer durchaus gleichen Flüssigkeit gleitet; nie trat

[1]) Siehe hierüber auch *Donnan*, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 197 (1903). Das hier Gesagte kann auch gegen die von *Wo. Ostwald* [Grundriß der Kolloidchemie., 2. Aufl., Dresden 1911, S. 80 u. f.] und *Tolman* [Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 317 (1913)] vertretene Auffassung einer negativen Grenzflächenspannung eingewandt werden.

[2]) Ann. d. chim. et d. phys. (5), **4**, 391 (1895).

dies ein, wenn Tropfen und Flüssigkeitsoberfläche chemisch verschieden waren. Dies erklärt sich daraus, daß bei chemischer Gleichheit die Flüssigkeitsoberfläche die den Tropfen umhüllende Dampfschicht nicht weglösen kann, während dies der Fall ist, wenn eine chemische Verschiedenheit vorhanden ist. Auch bei Lösungen soll nur bei weitgehender Gleichheit der Zusammensetzung das Gleiten der Tropfen auftreten. Man soll sogar den angenäherten Gehalt einer Lösung bestimmen können, indem man sie in Tropfen auf eine Flüssigkeit nahezu gleicher Zusammensetzung fallen läßt, deren Gehalt man so lange verändert, bis die Tropfen leicht gleiten.

3. Die Grenzfläche fest-gasförmig.

Die Oberflächenspannung fest-gasförmig.

Bei den festen Stoffen muß man im allgemeinen unterscheiden, ob sie amorph-fest oder kristallinisch sind. Die amorph-festen kann man als unterkühlte zähe Flüssigkeiten ansehen; ihre kleinsten Teilchen sind wohl Moleküle, die im allgemeinen regellos, nicht in einem Raumgitter gelagert sind, und deren gegenseitige Bewegung durch eine große innere Reibung gehemmt ist. Für das Bestehen einer Oberflächenspannung gelten die gleichen Gründe, wie sie für gewöhnliche Flüssigkeiten gelten. Zu ihrer Bestimmung lassen sich dieselben oder ähnliche Verfahren anwenden, wie sie früher beschrieben wurden, vorausgesetzt, daß die Zähigkeit des betreffenden amorph-festen Stoffes ihre Anwendung gestattet. *Ignatiew*[1]) hat aus der Größe von Tropfen (siehe S. 24) das σ des Pechs zu etwa 30 dyn/cm gemessen.

Eine bemerkenswerte Methode hat *Berggren*[2]) angewandt: Ein senkrecht herabhängender Faden von Glas, Pech u. dgl. sucht sich infolge der Schwere zu verlängern, während ihn die Oberflächenspannung zu verkürzen sucht. Seine Deformationsgeschwindigkeit — Längenveränderung auf die Zeit- und Längeneinheit — hängt somit wesentlich von der Oberflächenspannung ab neben einem Einfluß der Zähigkeit und elastischer Kräfte. Charakteristisch ist der Grenzfall, daß die Verkürzung durch die Oberflächenspannung gerade der Verlängerung durch die Schwere die Wage hält, so daß die Länge des Fadens unverändert bleibt. Für die Wechselwirkung zwischen Oberflächenspannung und Schwere gilt dann eine ähnliche Betrachtung, wie man sie bei der Ableitung der Beziehung

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, 71 (1912); zit. nach Beibl. z. d. Ann. d. Physik. **37**, 24 (1913).

[2]) Ann. d. Physik (4), **43**, 61 (1914).

zwischen Oberflächenspannung und Steighöhe angewandt hat (vgl. S. 25), und es ergibt sich eine Formel

$$\sigma = \frac{1}{2} r l \varrho g.$$

Hier ist l die Länge, die man durch geeignetes Verkürzen des Fadens gefunden hat, r der Radius des zylindrischen Fadens, ϱ seine Dichte, g die Erdbeschleunigung. Aber auch andere Grenzfälle erlauben unter Ausschaltung einer Zähigkeitsmessung die Bestimmung der Oberflächenspannung. Unsicher sind sie zum Teil dadurch, daß sich elastische Nachwirkungen geltend machen. Bei Pech fand *Berggren* einen Wert von etwa 50 dyn/cm bei 18—20°, für ein Bleiglas (»französisches Einschmelzglas« mit einer Dichte von 3,94 bei 17°) 70 dyn/cm bei etwa 500°. Außerdem wurden Kolophonium und Kopal untersucht. Es scheint aus diesen Beobachtungen zu folgen, daß in dem zugänglichen Meßbereich die Oberflächenspannung amorph-fester Stoffe von derselben Größenordnung ist wie die der Flüssigkeiten.

Minder einfach steht es bei den kristallinischen Stoffen. Das Wesen des kristallinischen Zustands ist auf Grund der Interferenz der Röntgenstrahlen weitgehend sichergestellt worden. Danach sind, wie schon bemerkt, die kleinsten Teilchen in einem Kristall — jedenfalls bei heteropolaren Stoffen — im allgemeinen nicht Moleküle, sondern Atome oder Atomgruppen, die die Punkte des Raumgitters einnehmen und um diese Gleichgewichtslagen schwingen. Ein Kristall hat nicht das Minimum an Oberfläche. Die Festigkeit überwiegt derart, daß bei einem regelrecht ausgebildeten Kristall bis zu seiner äußersten Grenze die Atome oder Atomgruppen die Stellungen einnehmen, die das Raumgitter fordert, und daß keine ausgleichende Verschiebung zugunsten einer Verkleinerung der Oberfläche stattfindet. An der Grenze werden aber die Anziehungskräfte der Atome bzw. Atomgruppen des Kristalls, die im Innern am Aufbau beteiligt sind, nicht abgesättigt sein, sondern zum Teil in den Gasraum hinaus wirken, so daß unmittelbar an der Grenzfläche in den Gasraum hinein ein Kraftgefälle vorhanden sein wird, wie an der Oberfläche einer Flüssigkeit. Die potentielle Energie dieser Grenzschicht muß einem Minimum zustreben, was sich bei allen Erscheinungen zeigen wird, bei denen es die Starrheit nicht verhindert. Die Grenzschicht wird sich auch möglichst zu verkleinern suchen, und kleinere Kristalle werden demgemäß einen größeren Dampfdruck haben als größere und sich durch Destillation zu vereinigen streben. Es wird also die auf S. 62 für kleine Tropfen abgeleitete Formel gelten; man könnte also die Oberflächenspannung eines

festen Stoffes bestimmen, wenn man die Dampfdruckvergrößerung kleiner Kristalle messen könnte. Von der potentiellen Energie an der Oberfläche einer Flüssigkeit wird sich die an der Oberfläche eines Kristalls namentlich dadurch unterscheiden, daß sie an verschieden gekennzeichneten Kristallflächen verschieden groß sein wird.

Es liegen eine große Zahl von Erfahrungen vor, die dafür sprechen, daß tatsächlich kleine Kristalle durch Destillation in größere überzugehen bestrebt sind. Erzeugt man in einem luftleeren Gefäß einen feinen Beschlag von Schwefel- oder Schwefeltrioxydkristallen so haben sie sich nach Wochen oder Monaten zu einem einzigen groben Kristall vereinigt. Beim Durchleiten von Luft durch fein gepulvertes *p*-Dichlorbenzol fand *F. W. Küster*[1]) anfangs einen höheren Dampfdruck als nach längerer Zeit, weil sich die feinsten Kriställchen zu gröberen vereinigt hatten. Ähnliche Versuche hat *Pawlow*[2]) für eine Reihe organischer Stoffe wie Menthol, Salol, Azoxyphenetol u. a. ausgeführt. Allerdings können, wie *Meißner*[3]) betont, derartige Versuche nicht als beweisend gelten, wenn man nicht noch strenger, als es bisher geschehen ist, auf Konstanz der Temperatur achtet.

Aus dem größeren Dampfdruck kleiner Kristalle folgt, wie thermodynamisch abzuleiten ist, daß der Schmelzpunkt eines kleinen Kristalls niedriger liegen muß als der eines großen. Diese Beziehung wurde zuerst von *F. W. Küster*[4]) entwickelt, dann von *Pawlow*[5]) eingehender erörtert und geprüft. Seine Versuche halten nach *Tammann*[6]) und *Meißner*[7]) einer Kritik nicht stand. Einmal berücksichtigt er nicht, daß bei einem willkürlich zerkleinerten festen Stoff die Oberfläche wenig eindeutig gegeben und eine zuverlässige Berechnung daher nicht möglich ist. Dann waren seine Versuchsbedingungen nicht so, daß er eine derartige Schmelzpunktserniedrigung beobachten konnte. *Meißner* hat solche Versuche nach einem schönen, von *Tammann*[6]) vorgeschlagenen Verfahren angestellt. Es wurde dabei das Schmelzen einer feinen Kristallamelle verfolgt, die sich in einem keilförmigen Raum zwischen einer ebenen Metallplatte und einer Zylinder-

---

[1]) Lehrb. d. allg. physik. u. theoret. Chemie 1906, S. 187.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 316 (1910); siehe auch z. B. *W. Ostwald*, Lehrb. d. allg. Chemie **2** (3), 89 (1906).

[3]) Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **110**, 169 (1920).

[4]) Lehrb. d. allg. physik. u. theoret. Chemie 1906, S. 189.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 1, 545 (1909); **74**, 562 (1910); dann auch die wesentlich theoretischen Arbeiten ebendort **75**, 48 (1911) und **76**, 450 (1911). Siehe bezüglich der Beeinflussung der Schmelzwärme durch die Oberflächenspannung eines festen Stoffes noch *Girtler*, loc. cit. S. 63.

[6]) Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **110**, 166 (1920).

[7]) Loc. cit., unter [3]).

linse befand. Längs der Metallplatte wurde ein Temperaturgefälle erzeugt, dessen Richtung parallel zur Achse der Zylinderlinse verlief. Die Isothermen standen also senkrecht zu dieser Achse, demnach senkrecht zur Schneide des keilförmigen Raumes. Die Schmelzlinie, d. h. die Grenze Schmelze - Kristall, müßte auf einer Isotherme liegen, wenn nicht zwei Umstände eine Verzerrung bedingt hätten. Einmal wurde nur die Metallplatte geheizt. Es geht also auch ein Wärmestrom senkrecht zur Platte durch die Schmelze und dies hat zur Folge, daß der Wärmestrom dort rascher fortschreitet, wo die Kristallamelle am dünnsten ist, also dort, wo die Linse der Platte aufliegt. Dadurch wird also nur bedingt, daß die Schmelzlinie, gerade bleibend, einen stumpfen Winkel gegen die fortschreitende Richtung des Temperaturgefälles macht. Bleibt die Schmelzlinie aber nicht gerade, sondern wird sie an der engsten Stelle des Keils in der Richtung des Temperaturgefälles vorgebogen, so bedeutet das nichts anderes, als daß die dünnsten Teile der Lamelle bei einer niedrigeren Temperatur schmelzen. Ein solches Vorbiegen wurde bei Azobenzol, Myristinsäure und Tristearin beobachtet. Es ergibt sich für die Schmelzpunkterniedrigung in einer derartig dünnen Lamelle folgende Gleichung

$$\sigma_s - \sigma_f = \Delta \frac{s \cdot \varrho}{2 T_0} \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 - d_2}. \qquad (1)$$

Hier ist σ_s die Oberflächenspannung des Kristalls, σ_f die der Schmelze, T_0, s und r sind Schmelztemperatur, Schmelzwärme und Dichte des Kristalls, d_1 und d_2 die Dicken der Kristallamelle an zwei verschiedenen Stellen des keilförmigen Raumes, zwischen denen ein Temperaturunterschied Δ besteht. Bei den Versuchen von *Meißner* ergab sich für die drei genannten Stoffe ein Wert $\sigma_s - \sigma_f$ von etwa 60 dyn. Um so viel wäre also die Oberflächenspannung des festen Stoffes größer als die der Schmelze. Die Dicke der Lamelle, bei der sich das Vorbiegen, also die Erniedrigung des Schmelzpunktes, bemerkbar machte, betrug etwa 0,8 μ.

Eine weitere Folge der Erhöhung des Dampfdruckes mit wachsender Krümmung der Oberfläche bei einem festen Stoff dürfte die von *Reboul*[1]) beschriebene Erscheinung sein, daß kleine Ellipsoide aus Kupfer in einer sehr verdünnten Atmosphäre von Chlor, Jod u. dgl. am raschesten an den Enden, den Orten stärkster Krümmung, angegriffen werden.

In anderen Fällen scheint man das Verschmelzen kleiner Kristalle unmittelbar der Oberflächenspannung zuschreiben zu müssen, nicht mittelbar dem durch die stärkere Krümmung erhöhten Dampfdruck. *Chapman*

---

[1]) Compt. rend. **155**, 1227 (1912); **156**, 548, 688, 1376 (1913).

und *Porter*[1]) beobachteten, daß ein Goldblatt sich von einer bestimmten Temperatur an (bei ihren Versuchen 340°), statt sich beim Erwärmen auszudehnen, zusammenzieht. Sie erklären dies folgendermaßen: Die Festigkeit nimmt möglicherweise mit steigender Temperatur stärker ab als die Oberflächenspannung; letztere kann also von einer gewissen Temperatur an überwiegen und ein Schrumpfen des Blättchens bedingen. Jeder langgestreckte Einzelkristallit des Plättchens verhält sich also wie bei den Versuchen von *Berggren* die Fäden des amorph festen Stoffes.

Tammann[2]) hat die Theorie dieser Beziehungen zwischen Festigkeit und Oberflächenspannung von Metallamellen eingehender entwickelt, und *Schottky*[3]) hat, auf diesen Betrachtungen fußend, aus Messungen der Zugfestigkeit und Schrumpfungstemperatur von Blattsilberlamellen ihre Oberflächenspannung abzuschätzen gesucht. Es geht dies vorerst nur sehr angenähert, da eine solche Lamelle ja eigentlich ein Lamellenpaket ist, und man die summierte Wirkung der Spannungen dieser Einzellamellen mißt.

Zutreffend erklärt *Tammann*[2]) auch die sogenannte Rekristallisation mit Hilfe dieser Schrumpfungsvorgänge und damit auf Grund der Oberflächenspannung fest-gasförmig. Unter Rekristallisation versteht man die Erscheinung, daß die aus einem Schmelzfluß erst abgeschiedenen, meist sehr kleinen Kristallite bereits viele Grade unterhalb des Schmelzpunktes dazu befähigt sind, allmählich in gröbere Kristalle überzugehen. Daß diese Vergrößerung allein auf einer Umdestillation infolge des erhöhten Dampfdruckes kleiner Kristalle beruht, ist unwahrscheinlich; viel wahrscheinlicher, daß die Oberflächenspannung unmittelbar zur Geltung kommt. In dem betreffenden Temperaturgebiet und bei der Zartheit der Einzellamelle ist sie imstande, die Festigkeit zu überwinden und die Vereinigung kleinerer Kristalle zu größeren zu bewirken. Überwiegt die Oberflächenspannung, so kann der Kristall nicht bis zu seiner äußersten Grenze streng dem Raumgitter gemäß aufgebaut sein, sondern Kanten und Ecken müßten sich unter dem Einfluß der Oberflächenspannung abrunden. Im Einklang hiermit betont *Tammann*[4]), daß die Rekristallisation besonders bei abge-

---

[1]) Proc. Roy. Soc. A, **83**, 65 (1909); siehe auch *Th. Turner*, Proc. Roy. Soc. A, **81**, 301 (1908).

[2]) *Nernst*-Festschrift, S. 428 (1912).

[3]) *Nernst*-Festschrift, S. 437 (1912).

[4]) *Nernst*-Festschrift, S. 434. Siehe auch das durch Rekristallisation und Abrundung veränderte Aussehen eines bei 1700° 1000 Stunden lang erhitzten Tantaldrahtes (*Küster* u. *Thiel*, Lehrb. d. allg. physik. u. theoret. Chemie 1913, S. 188.)

rundeten Kristalliten beobachtet worden ist. Auch *Gürtlers*[1]) »Einformung« ist wohl nichts anderes als eine Rekristallisation.

Ein weiteres Beispiel für dies Verhalten, bei dem sich namentlich auch der Umstand geltend macht, daß die Kleinheit der Teilchen das Verschmelzen besonders begünstigt, ist die Tatsache, daß die feinsten Teilchen von Korund u. a., wie man sie nur durch Aufschwemmen in kolloider Lösung von gröberen Teilchen trennen kann, bei niedrigerer Temperatur zusammensintern als gröbere. Dies ermöglicht die Herstellung von geformten Stücken, die sich aus gröberen Teilchen nicht herstellen lassen[2]).

Born und *O. Stern*[3]) haben versucht, auf Grund der elektrischen Raumgittertheorie heteropolarer Kristalle[4]) die Oberflächenspannung der Kristalle von Alkalihalogeniden zu berechnen. Diesen darf man ja einen besonders einfachen Bau zuschreiben: In einem würfelförmigen Gitter sind die Raumgitterpunkte abwechselnd von den Ionen des Alkalihalogenids besetzt. Die Oberflächenspannung läßt sich auf Grund folgender einfacher Betrachtung berechnen: Denkt man sich einen Kristall durch eine Ebene zerschnitten, so ist die Oberflächenarbeit, die zum Erzeugen der beiden neuen Trennungsflächen nötig ist (beim absoluten Nullpunkt) gleich der potentiellen Energie, die ursprünglich die Teile des noch unzerschnittenen Kristalls zusammenhielt. Diese potentielle Energie läßt sich auf Grund der elektrischen Anziehungskräfte zwischen den Ionen des Kristalls und seiner Gitterkonstanten — d. i. dem Abstand zweier Ionen gleicher Art — bestimmen; es ergibt sich so

$$\sigma = \frac{0{,}1166\, e F}{4} \frac{\varrho}{A_1 + A_2}.$$

Hier ist e die Ladung des Elektrons, F die *Faradaysche* Konstante (96 540 Coul.), ϱ die Dichte des Salzes, A_1 und A_2 die Atomgewichte der Elemente,

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 428 (1910). Der Unterschied zwischen den natürlichen Meteoriten und den gewöhnlichen Eisen-Nickellegierungen würde sich dann durch Rekristallisation erklären.

[2]) D. R. P. Nr. 292 334. Es ist allerdings fraglich, ob es für die Kornvergrößerung beim Sintern auf die Grenzflächenspannung fest - gasförmig oder auf die fest - flüssig ankommt; denn bei vielen, wenn nicht allen Sinterungsvorgängen, ist anscheinend die Gegenwart einer leichter schmelzenden Verunreinigung wichtig, und man hätte es daher mit der Grenzflächenspannung des festen Stoffes gegen diese Schmelze zu tun [vgl. *Endell*, Silikat-Zeitschr. **2**, Heft 1 u. 2 (1914)].

[3]) Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **48**, 901 (1919).

[4]) *Born* u. *Landé*, Verh. d. deutsch. physik. Ges. **20**, 210 (1918); *Born*, Verh. d. deutsch. physik. Ges. **21**, 13, 533 (1919).

die es zusammensetzen. Die Werte, die man so findet, sind allerdings etwas niedriger, als man erwarten möchte, z. B. ergibt sich für KJ ein Wert von 74,9 dyn/cm, während *F. M. Jaeger*[1]) schon bei 737° einen Wert von 75,2 erhält, und das gleiche gilt für die anderen *Na*- und *K*-Halogenide. Aber es ist zu bedenken, daß die Betrachtung noch durchaus ein angenähertes Gepräge hat.

Allgemeines über die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen.

Bei der Grenzfläche flüssig-gasförmig macht die große Beweglichkeit der Flüssigkeitsteilchen gegeneinander die Messung der Oberflächenspannung leicht, sie erschwert aber die Messung der adsorbierten Menge: das $\frac{d\sigma}{dc}$ in der *Gibbsschen* Adsorptionsformel ist bequem zu bestimmen, das a dagegen schwer. An der Grenzfläche fest-gasförmig liegt es umgekehrt: Die Starrheit der festen Stoffe macht es möglich, daß eine verhältnismäßig kleine Stoffmenge eine sehr große Oberfläche entwickelt, die sich unverändert erhält; dies bedingt große, wenig veränderliche und daher gut meßbare adsorbierte Mengen. Anderseits läßt sich, wie schon erwähnt, infolge der Starrheit die Oberflächenspannung kaum sicher bestimmen; hier kann man also das a leicht messen, das $\frac{d\sigma}{dc}$ schwer.

Man kennt nun schon seit langem äußerst poröse Stoffe, wie Holzkohle, Meerschaum u. a., die jedenfalls eine hoch entwickelte Grenzfläche gegen den Gasraum haben, und man weiß auch seit langem, daß sie imstande sind, erhebliche Gasmengen in lockerer Bindung aufzunehmen. Nach *Scheele* und *Fontana*[2]), die diese Erscheinung zuerst beschrieben haben, hat sie schon 1814 *de Saussure*[3]) in einer eingehenden Untersuchung erforscht. Von späteren Arbeiten sind besonders die von *Chappuis*[4]), *Joulin*[5]) und *Kayser*[6]), von neueren die von *Titoff*[7]) und Frl. *Homfray*[8]) zu nennen. *Dewar*[9]) verwandte die starke Aufnahme von Gasen und

[1]) Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **17**, 563 (1914).

[2]) Bezüglich der älteren Literatur siehe *W. Ostwald*, Lehrb. d. allg. Chemie. 1. Aufl., I, S. 778 (1884); ferner auch *Chappuis*, Wied. Ann. **8**, 1 (1879).

[3]) Gilb. Ann. **47**, 113 (1814).

[4]) Wied. Ann. **8**, 1 (1879); **12**, 161 (1881); **19**, 21 (1883).

[5]) Ann. d. chim. et d. phys. (5), **22**, 397 (1881).

[6]) Wied. Ann. **12**, 526 (1881); **14**, 450 (1881).

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 641 (1910).

[8]) Ebendort **74**, 129, 687 (1910).

[9]) Proc. Roy. Soc. **74**, 122 u. 127 (1904).

Dämpfen durch Kokosnußkohle bei tiefer Temperatur, um hohe Vakua zu erzeugen. Dies und die ausgedehnte Verwendung von Kohle zu Atemfiltern während des Krieges hat die Erscheinung allgemein bekannt gemacht.

Es darf jetzt als sicher gelten, daß in einer großen Zahl von Fällen diese Aufnahme eines Gases durch einen porösen festen Stoff eine reine Adsorption ist, eine Oberflächenverdichtung, wie sie die *Gibbssche* Adsorptionsformel fordert. Allerdings tritt diese oft nicht allein auf, sondern neben einer eigentlichen chemischen Reaktion oder einer Auflösung des Gases in der Masse des festen Stoffes. Man hat also häufig die Aufgabe, die Adsorption von diesen anderen Vorgängen zu sondern.

Eigentlich gehören die porösen festen Gebilde, die im folgenden betrachtet werden, wie Holzkohle und dergleichen, in die Kolloidchemie; denn es sind ja disperse Gebilde, feste Schäume, wie sie in der Aufstellung auf S. 4 bezeichnet werden. Aber es ist nicht zu vermeiden, sie hier vorweg zu besprechen, da die ganze Lehre von der Adsorption von Gasen und Lösungen eben wegen der Größe der gemessenen Adsorption an diese Gebilde anknüpft.

Es handelt sich im folgenden zunächst ausschließlich um die Adsorption eines einheitlichen reinen Gases, und zwar im allgemeinen um die eines wahren Gases, keines Dampfes, der sich in der Nähe seines Sättigungsdruckes befindet.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit an der Grenzfläche fest-gasförmig.

Theoretisch ist zu erwarten, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit an der Grenzfläche fest-gasförmig groß ist (vgl. S. 69): Die Gasmoleküle, die sich im Bereich der Wirkungssphäre der festen Oberfläche befinden, werden sehr rasch an der Oberfläche verdichtet. In diesen verarmten Raum diffundieren Gasmoleküle von außen hinein. Da aber der adsorbierende feste Stoff, das Adsorbens, meist ein fester Schaum ist, also auch innere Oberfläche besitzt, und diese möglicherweise für das Gas, das Adsorptiv, nur durch verhältnismäßig lange und enge Poren zugänglich ist, so kommen für die Adsorption durch Kohle, Meerschaum und dergleichen merklich längere Zeiten in Frage als für die kleinen Grenzflächen bei Flüssigkeiten, wie sie früher (S. 72) beobachtet wurden. Meist wird das Adsorptionsgleichgewicht in mehreren Sekunden oder Minuten erreicht.

Zur Messung der Adsorptionsgeschwindigkeit ist folgende Einrichtung bequem: Eine gewogene Menge Adsorbens wird in ein evakuiertes, dünnwandiges Glaskölbchen eingeschmolzen. Dieses Kölbchen wird in ein weites Glasrohr gebracht, das um seine Achse drehbar ist und das zu unter-

suchende Gas enthält. Indem man das Rohr um seine Achse dreht, läßt man das Kölbchen zerschellen. Es kann dies auch von außen mit Hilfe eines Magneten geschehen. Der Fehler, der durch das anfängliche Einströmen des Gases in das Vakuum des Kölbchens bedingt wird, hat zur Folge, daß man einen anderen Punkt als den Nullpunkt der beobachteten Adsorptionsgeschwindigkeitskurve annehmen muß. Man kann sich auch vielfach damit begnügen, die Luft im Kölbchen zu lassen und dieses durch eine lange Kapillare abzuschließen, so daß ein Druckausgleich erfolgen kann, ohne daß das Gas ins Innere des Kölbchens diffundiert. Das weite drehbare Rohr kommuniziert mit einem empfindlichen, möglichst wenig

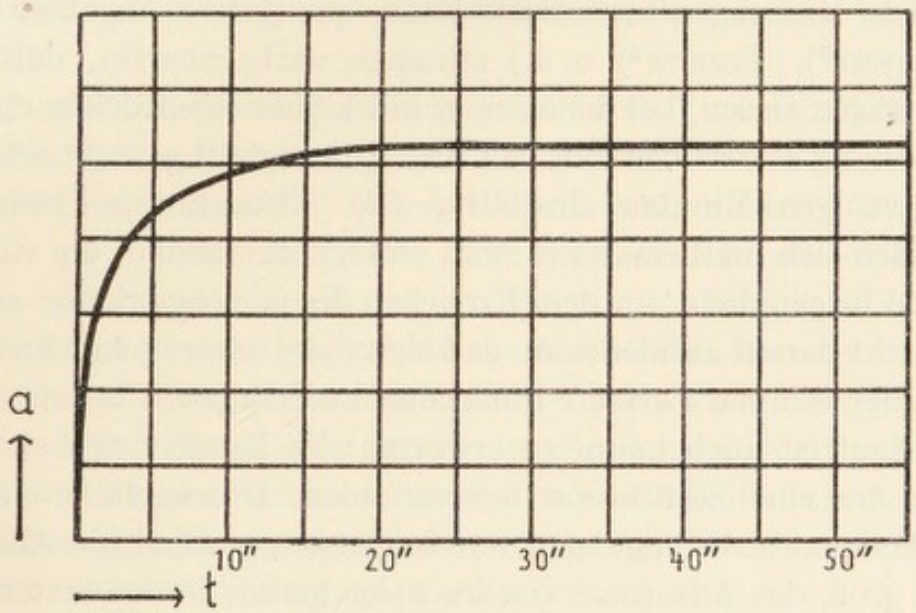


Fig. 20.
Kurve der Adsorptionsgeschwindigkeit.

trägen Manometer. Als solches eignet sich eine Glasglocke, über die eine sehr dünne Glasplatte oder eine dünne Metallmembran gespannt ist, wie sie zur Herstellung von Aneroidbarometern dient. Diese trägt ein Spiegelchen, auf das ein Lichtstrahl fällt. Der Lichtstrahl wird auf eine photographische Platte reflektiert, die sich mit bekannter Geschwindigkeit bewegt. Die Druckabnahme im Rohr bei der Adsorption wird so unmittelbar auf der photographischen Platte aufgezeichnet.

Statt eines drehbaren Rohres kann man auch ein senkrecht stehendes, mehrere Meter langes Rohr verwenden, in dem man das Kölbchen auf magnetischem Wege von außen zerschlägt und dann das möglichst fein gepulverte Adsorbens langsam herabschweben läßt.

Fig. 20 gibt eine solche Adsorptionsgeschwindigkeitskurve — nach der photographischen Aufzeichnung durchgepaust — für die Adsorption von Kohlensäure durch wirksame, technische Adsorptionskohle. Das Gleichgewicht stellt sich also in 20 Sekunden ein.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit von Stickstoff und Luft an Kokosnußkohle hat *Bergter*[1]) gemessen; er verfolgte die zeitliche Volumänderung mit Hilfe eines Flüssigkeitsmanometers. *Giesen*[2]) hat die Adsorptionsgeschwindigkeit in der Weise bestimmt, daß er die Gewichtszunahme eines ausgeglühten Kohlestückes in verschiedenen Gasen (Luft, CO_2, NH_3) unter Verwendung einer *Salvionischen* Mikrowage maß. Dieses Verfahren erlaubt nicht, die in den ersten Sekunden aufgenommenen Mengen festzustellen. Die Gleichgewichte wurden bei ihm in 8—10 Minuten erreicht. Auch *Harned*[3]) hat die Adsorptionsgeschwindigkeit einiger Dämpfe an Kohle bei sehr niedrigen Drucken aus der Gewichtszunahme der Kohle bestimmt.

Alle diese Messungen sowie viele ältere qualitative Angaben (*de Saussure*[4]), *Kayser*[5]), *Travers*[6]) u. a.) stimmen darin überein, daß sich bei chemisch trägen Gasen, bei denen man mit keiner eigentlichen chemischen Wechselwirkung zu rechnen hat, das Adsorptionsgleichgewicht sehr schnell, meist in wenigen Minuten einstellt. Die Adsorptionsgeschwindigkeitskurven lassen sich mathematisch nicht einfach darstellen. Sie steigen sehr steil an und biegen dicht vor dem Erreichen des Gleichgewichtes scharf um. *Bergter* macht darauf aufmerksam, daß sich diese scharf geknickten Kurven mit Hilfe der Summe zweier *e*-Funktionen wiedergeben lassen. Ein einfacher Verlauf ist auch kaum zu erwarten: Es handelt sich einmal wohl wesentlich um eine Zudiffusion bei variablem Druckgefälle. Außerdem sind die Temperaturbedingungen nur ungenau gegeben; die Adsorptionswärme ist groß, das Adsorbens erwärmt sich gerade in den ersten Minuten stark, und die Voraussetzungen für einen guten Abfluß der Wärme zur Einhaltung einer bestimmten Temperatur sind ungünstig.

Man darf mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß, wenn die Aufnahme eines Gases durch ein Adsorbens nicht rasch zu einem Gleichgewicht führt, keine reine Adsorption vorliegt, sondern außerdem eine Lösung des Gases im Innern des festen Stoffes oder eine gewöhnliche chemische Reaktion zwischen Gas und Adsorbens. Es ist zweckmäßig, mit *Mc Bain*[7]) die nicht weiter zerlegte Gesamterscheinung Sorption zu nennen. Die reine Oberflächenverdichtung ist die Adsorption, die Lösung im Innern des festen Stoffes die Absorption.

---

[1]) Ann. d. Physik (4), **37**, 472 (1912).
[2]) Ebendort **10**, 838 (1903).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 372 (1920).
[4]) Loc. cit., S. 145. [5]) Loc. cit., S. 145.
[6]) Proc.. Roy. Soc. A, **78**, 9 (1906).
[7]) Phil. Mag. (6), **18**, 916 (1909); Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 471 (1909).

Mc Bain konnte zeigen, daß man sehr wohl Adsorption von Absorption zu sondern vermag. Bei der Aufnahme des Wasserstoffes durch Kokosnußkohle bei der Temperatur der flüssigen Luft scheinen beide Vorgänge vorhanden zu sein. Es ließen sich folgende Versuche anstellen: Man brachte mit Wasserstoff gesättigte Kohle ins Vakuum; das an der Oberfläche verdichtete Gas wurde sofort abgegeben, das im Innern vorhandene diffundierte langsam heraus. Steigerte man den Druck des Wasserstoffes im Gasraum, aber nicht so hoch, daß er mit dem Wasserstoff im Innern der Kohle im Gleichgewicht stand, so trat zuerst eine rasche Druckverminderung ein infolge der Adsorption der Oberfläche und dann erst eine allmähliche Drucksteigerung, weil Wasserstoff aus dem Innern weiter heraus diffundierte.

Der umgekehrte Versuch gelang gleichfalls: Eine möglichst gasfreie Kohle wurde in eine Wasserstoffatmosphäre gebracht und adsorbierte H_2; auch bei der Temperatur der flüssigen Luft erfolgte dieser Vorgang sehr schnell. In 2 Minuten waren etwa 99% der aufzunehmenden Menge aufgenommen. Nun wurde der Druck erniedrigt; die Oberfläche war also an adsorbiertem Gas übersättigt, gab demgemäß solches ab, was sich in einer Drucksteigerung äußerte; dann nahm der Druck wieder ab, als sich das Hineindiffundieren des H_2 ins Innere der Kohle mehr und mehr geltend machte. Man kann also bei hinreichend raschem Arbeiten die Adsorptionsgleichgewichte sich von beiden Seiten einstellen lassen, unabhängig von der langsam daneben verlaufenden Absorption.

Die Aufnahme des Sauerstoffes durch Kohle ist sicher eine Sorption, und zwar hat man neben der Adsorption noch mit einer rein chemischen Reaktion zwischen beiden Stoffen unter Bildung von CO bzw. CO_2 zu rechnen (Näheres vgl. S. 192).

Nach *Bergter* wird die Adsorptionsgeschwindigkeit von der Korngröße des Adsorbens nicht merklich beeinflußt. Es handelte sich bei seinen Versuchen allerdings nur um eine Oberflächenvergrößerung von etwa 30%. Bei der Adsorption von CO_2 durch Zelluloidfilms[1]) nahm die Adsorptionsgeschwindigkeit merklich zu, je feiner die Films waren, je größer das Verhältnis von äußerer Oberfläche zum Gewicht; sie stieg auf das Dreißigfache bei einem Anwachsen des genannten Verhältnisses auf das Fünffache.

---

[1]) *Lefebure*, Journ. Chem. Soc. **105**, 328 (1914). Die Gasaufnahme durch Zelluloidfilms hat alle Kennzeichen einer Adsorption: gewöhnliche Adsorptionsisotherme, negativer Temperaturkoeffizient, Beziehung zwischen Adsorbierbarkeit und Verdichtbarkeit. Der Charakter der Adsorptionsgeschwindigkeitskurven deutet darauf hin, daß neben der Adsorption auch eine Auflösung statthat.

Das Adsorptionsgleichgewicht an der Grenzfläche fest-gasförmig. Die Adsorptionsisotherme.

Das Adsorptionsgleichgewicht wird folgendermaßen gemessen: Eine gewogene Menge Adsorbens wird zuerst durch Erhitzen und gleichzeitiges Evakuieren von bereits adsorbierten Gasen befreit; man geht mit der Temperatur bis über 500° hinauf[1]) und erzeugt ein Vakuum von etwa 0,001 mm. Nach dem Erkalten läßt man eine in einem kalibrierten Rohr abgemessene Gasmenge zu, wartet, bis keine weitere Aufnahme des Gases stattfindet und bestimmt Druck und Volumen des Gases von neuem. Wenn man nacheinander immer größere Mengen des Gases zuführt, läßt sich bequem die Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom Druck feststellen, während Menge und Eigenschaften des adsorbierenden Stoffes unverändert bleiben. Es ist zweckmäßig, in einem thermokonstanten Raum zu arbeiten oder Adsorptionsgefäß und Gasbürette in ein Bad von konstanter Temperatur zu tauchen[2]).

Schon *de Saussure*[3]) überzeugte sich davon, daß ein bestimmter Endzustand eintritt und erhielt bei der Adsorption verschiedener Gase durch ein Stück Meerschaum bei der Wiederholung der Versuche dieselben Werte, obwohl der Meerschaum inzwischen für die Adsorption einer Reihe anderer Gase benutzt worden war. *Joulin*[4]) hat ausdrücklich die Frage nach dem Gleichgewicht geprüft und gezeigt, daß man zu genau demselben Endzustand gelangt, mag man mit dem Druck an- oder absteigen, und dies wurde vielfach später bestätigt[5]). Daß das Nebenhergehen einer Auflösung im Innern des Adsorbens die umkehrbare Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes nicht stört, wurde schon oben S. 149 ausgeführt.

Jedem Gleichgewichtsdruck p gehört eine bestimmte adsorbierte Menge zu. Grundsätzlich richtig wäre es, wenn man diese auf 1 qcm Oberfläche bezöge. Da man aber zurzeit kein Verfahren hat, um die wirksame Ober-

---

[1]) Nach *Mohr* [Ann. d. Physik **51**, 569 u. f. (1916)] muß man die Kohle über 1000° erhitzen, um sie wirklich gasfrei zu erhalten. Daß selbst bei 800° CO_2 noch merklich von Kohle adsorbiert wird, geht aus Versuchen von *Arndt* u. *Schraube* [*Nernst*-Festschrift, S. 46 (1912)] hervor.

[2]) Über ein andersartiges Verfahren siehe *Seeliger*, Zeitschr. f. Phys. **4**, 189 (1921); er bestimmt die Masse des adsorbierten Gases, indem er die Torsionsschwingungsdauer des Adsorbens vor und nach der Adsorption mißt.

[3]) Loc. cit., S. 145.

[4]) Loc. cit., S. 145.

[5]) Z. B. von *Orme Masson* u. *E. S. Richards*, Proc. Roy. Soc. **78**, A, 412 (1907).

fläche eines Adsorbens, die zum großen Teil innere Oberfläche ist, zu bestimmen und ihre Größe daher nur in seltenen Fällen kennt, so bleibt nichts anderes übrig, als die adsorbierte Menge auf 1 g Adsorbens zu beziehen. Für die adsorbierte Menge a gilt also $a = \frac{x}{m}$, wo x die gesamte adsorbierte Menge, m die Gewichtsmenge des Adsorbens ist. Im nachfolgenden wird stets der Druck p in cm/Quecksilber angegeben. a ist das von 1 g Adsorbens adsorbierte Gasvolumen, in ccm ausgedrückt und auf 0° und Atmosphärendruck bezogen.

Bei demselben Adsorbens ist, hinlängliche Gleichförmigkeit vorausgesetzt, a der pro qcm adsorbierten Menge a' proportional. a' ist gleich dem in der *Gibbsschen* Adsorptionsformel auftretenden Überschuß $\mathfrak{a}$, vermehrt um die kleine Menge $\mathfrak{a}'$, die in der Oberflächenschicht pro qcm vorhanden wäre, wenn keine Adsorption stattfände. Also

$$a' = \mathfrak{a} + \mathfrak{a}'.$$

Nun ist die Oberflächenschicht so dünn, daß bei den gewöhnlichen kleinen Gasdrucken $\mathfrak{a}'$ als klein neben $\mathfrak{a}$ vernachlässigt werden kann, also $a' = \mathfrak{a}$ und demgemäß auch a proportional.

Die a-p-Kurven sind, wie Fig. 21 *a* zeigt, konkav gegen die p-Achse gekrümmte Kurven. Sie gleichen durchaus den Kurven in Fig. 16 *b* und *c*, wie sie bei der Adsorption durch Quecksilbertropfen in wäßrigen Lösungen beschrieben wurden. Eine theoretisch gut begründete Gleichung, die die a-p-Kurve in einem größeren Bereich wiedergibt, ist nicht bekannt. Man verwendet noch immer meist die empirisch gefundene, allgemein parabolische Gleichung

$$a = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}}; \tag{1}$$

in dieser sind α und $\frac{1}{n}$ Konstanten. α, der Adsorptionswert, ist die beim Druck 1, also bei 1 cm Quecksilber adsorbierte Menge. Er ist für das adsorbierte Gas und das Adsorbens charakteristisch. Der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ liegt zwischen 0,2 und 1 und verändert sich, wie später erörtert wird (vgl. S. 162) in regelmäßiger Weise mit der Temperatur und der Natur des adsorbierten Gases. Formel (1) wird im folgenden als Adsorptionsisotherme bezeichnet. Man kann die Gültigkeit einer derartigen Formel, wie schon S. 91 erwähnt, dadurch prüfen, daß sie logarithmiert eine gerade Linie ergibt

$$\lg a = \lg \alpha + \frac{1}{n} \lg p \tag{2}$$

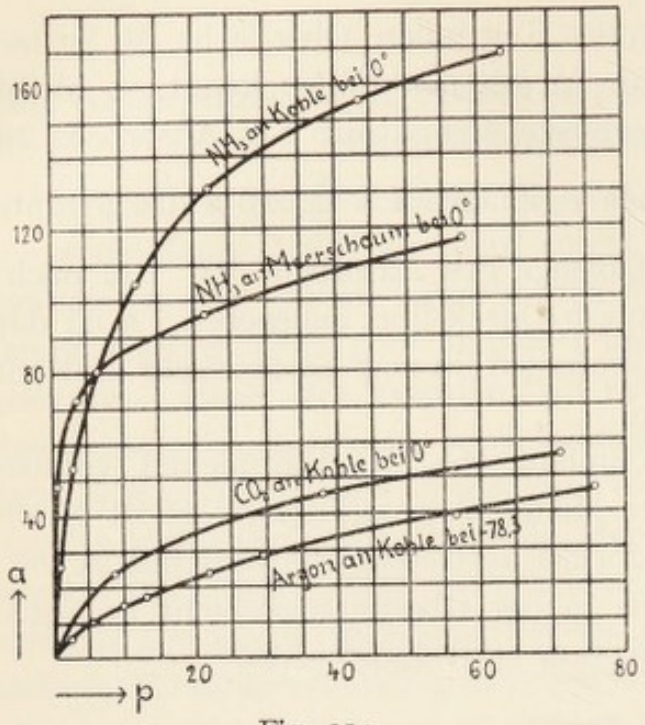


Fig. 21a.
Adsorptionsisothermen verschiedener Gase.

(siehe Fig. 21 *b*). Die Wiedergabe im logarithmischen Diagramm gestattet eine bequeme Berechnung des $\frac{1}{n}$. Es ist gleich dem Tangens des Neigungswinkels der lg *a*-lg *p*-Geraden gegen die lg *p*-Achse. Man bestimmt also mit dem Winkelmesser die Neigungswinkel, die die Verbindungslinie je zweier experimentell erhaltener Punkte mit der lg *p*-Achse einschließen und nimmt das Mittel der Tangens. Den Wert von a gewinnt man am besten rechnerisch, in-

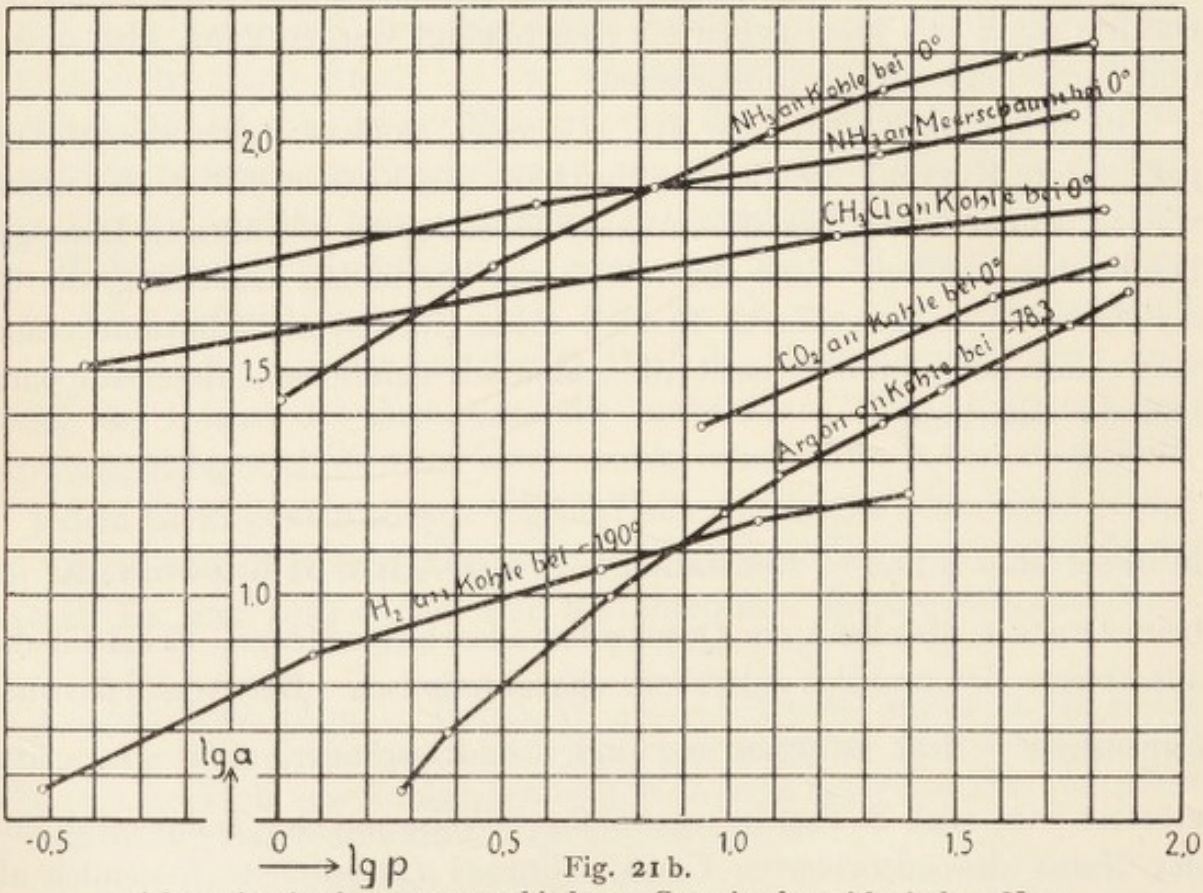


Fig. 21b.
Adsorptionsisothermen verschiedener Gase im logarithmischen Netz.

dem man den gefundenen Wert von $\frac{1}{n}$ einführt, die a-Werte ausrechnet, die man beim Einsetzen der experimentell gewonnenen *a*-*p*-Werte erhält, und aus diesen das Mittel zieht.

Fig. 21 *b* läßt erkennen, daß die gefundenen Werte insofern von den theoretischen abweichen, als die lg a-lg p-Kurven gegen die lg p-Achse schwach konkav gekrümmt sind. Bei kleinen Drucken ist das $\frac{1}{n}$ nahe 1 und nimmt mit wachsendem Druck ab. Wie weit die Übereinstimmung von Beobachtung und Berechnung geht, zeigen die nachfolgenden Tabellen.

Tabelle 35.

Die Adsorption von Argon an Kokosnußkohle bei $-78{,}3°$.[1])

$a = 3{,}698$; $\frac{1}{n} = 0{,}6024$.

p (cm/Quecksilber)	a (beob.)	a (berech.)
0,8	1,6	—
1,9	3,7	—
2,4	5,0	—
5,42	9,9	10,2
9,84	15,4	14,7
12,9	18,6	17,3
21,8	24,0	23,7
29,5	28,8	28,4
56,4	39,4	41,9
75,8	46,9	50,1

Tabelle 36.

Die Adsorption von Ammoniak an Meerschaum bei $0°$.[2])

$a = 54{,}83$; $\frac{1}{n} = 0{,}184$.

p (cm/Quecksilber)	a (beob.)	a (berech.)
0,500	48,3	48,3
3,713	72,3	69,8
21,50	95,3	96,4
57,56	117	116

Das Beispiel des Argons ist mit Absicht mitgeteilt, um zu zeigen, wie unwahrscheinlich es ist, daß die Adsorption auf eine chemische Bindung im gewöhnlichen Sinn zurückzuführen ist, mag auch die hier wirksame Anziehungskraft letzten Endes als eine chemische Wechselwirkung anzusehen sein.

---

[1]) Nach Versuchen von Frl. *Homfray*, loc. cit., S. 145.

[2]) Nach Versuchen von *Chappuis*, loc. cit., S. 145.

Die Bedingungen für das Wirken der Oberflächenkräfte sind an allen Grenzflächen durchaus ähnlich, wenn man zunächst von kristallinisch-festen Stoffen absieht. Stets handelt es sich um ein durch die Molekularkräfte hervorgerufenes, auf eine kurze Entfernung von der Grenzfläche wirksames Potentialgefälle, das durch eine geeignete Verteilung des Stoffes mit veränderlicher Konzentration möglichst herabgesetzt wird. Es erscheint deswegen durchaus zulässig, Erfahrungen, die man an einer Grenzfläche

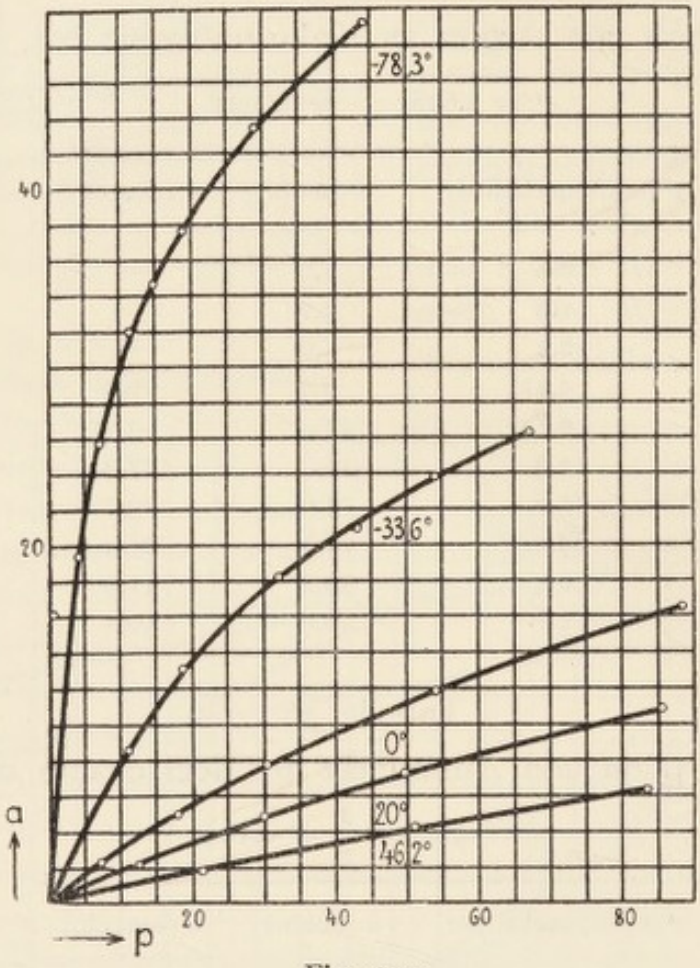


Fig. 22a.
Adsorptionsisothermen von CO an Kohle bei verschiedenen Temperaturen.

gemacht hat, auf eine andere zu übertragen. Somit liegt die Frage nahe: Ist der Verlauf der Adsorptionsisotherme im Einklang mit dem, was man etwa aus dem Verlauf der σ-c-Kurve und der *Gibbsschen* Adsorptionsformel folgern könnte?

Man könnte zunächst versucht sein, aus einer der empirischen Formeln für die Abhängigkeit des σ kapillaraktiver Lösungen von der Konzentration den Differentialquotienten $\frac{d\sigma}{dc}$ abzuleiten, dessen Wert in die *Gibbssche* Adsorptionsformel einzuführen und zu prüfen, ob die Adsorptionsisotherme herauskommt. In der Tat erhält man sie, wenn man von Gleichung (6) auf S. 90

$$\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = s \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

ausgeht. Es ist

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\sigma_M \cdot s}{n} c^{\frac{1}{n}-1},$$

und dies in die *Gibbssche* Adsorptionsformel

$$\mathfrak{a} = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}$$

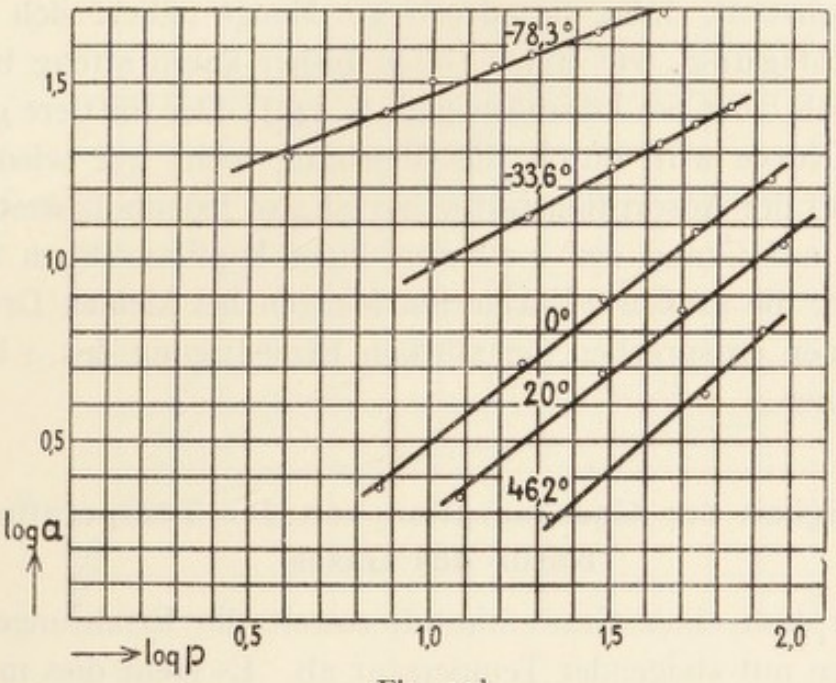


Fig. 22b.
Adsorptionsisothermen von CO an Kohle bei verschiedenen Temperaturen im logarithmischen Netz.

eingeführt, ergibt unter Berücksichtigung, daß $\mathfrak{a}$ dem a proportional ist,

$$a = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}},$$

folglich, da auch p dem c proportional,

$$a = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}}.$$

Wendet man in ähnlicher Weise die *v. Szyszkowskische* Formel[1])

$$\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = \mathfrak{b} \ln\left(\frac{c}{\mathfrak{c}} + 1\right)$$

an, so ergibt sie differentiiert

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \mathfrak{b}\sigma_M \frac{1}{c + \mathfrak{c}}, \qquad (3)$$

[1]) Siehe *Langmuir*, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1885 (1917).

und dies in die *Gibbssche* Adsorptionsformel eingesetzt unter Berücksichtigung derselben Proportionalitäten, wie sie eben berücksichtigt wurden,

$$a = a_s \frac{p}{p + c},$$

wo a_s eine Konstante ist. Diese Formel genügt den Grenzfällen. Ist p klein, so kann man es neben c vernachlässigen. Dann ist a dem p proportional, d. h., der Adsorptionsexponent $1/n$ ist bei kleinen Drucken gleich 1. Umgekehrt kann man bei großem p das c daneben vernachlässigen. Dann ist a konstant, d. h., die adsorbierte Menge nähert sich einem Zustand der Sättigung, wie er bei Gasen bisher kaum streng beschrieben worden ist, wohl aber bei Lösungen (vgl. S. 245). Der mittlere gekrümmte Teil der a-p-Kurve wird durch die Gleichung nicht gut wiedergegeben.

Der Verlauf der Adsorptionsisotherme ist also jedenfalls weitgehend so, wie man ihn auf Grund der σ-c-Kurve eines kapillaraktiven Stoffes erwarten dürfte; die großen adsorbierten Mengen bei kleinen Drucken und Konzentrationen entsprechen der starken Erniedrigung des σ bei kleinen Konzentrationen.

Die Abhängigkeit der Gasadsorption von der Temperatur und der Natur des Gases.

Die Adsorption eines Gases nimmt, soweit die Erfahrungen reichen, im allgemeinen mit steigender Temperatur ab. Es steht dies im Einklang mit der Tatsache, daß die Oberflächenspannung mit wachsender Temperatur abnimmt, und daß deren Veränderlichkeit durch einen zweiten Stoff meist um so kleiner ist, je kleiner die Oberflächenspannung ist. Fig. 22*a* zeigt die Adsorptionsisothermen des *CO* für verschiedene Temperaturen nach Messungen von Frl. *Homfray*[1]). Die Drucke sind wiederum in cm Quecksilber, die adsorbierten Mengen in ccm bei 0° und Atmosphärendruck auf 1 g Adsorbens angegeben. Noch anschaulicher ist die logarithmische Darstellung dieser Kurve in Fig. 22 *b*. Man sieht, daß der Neigungswinkel der $\lg a$-$\lg p$-Geraden mit steigender Temperatur zunimmt und sich dem Wert von 45° nähert. Der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ nähert sich demgemäß von kleinen Werten bei niedrigen Temperaturen ansteigend dem Werte 1. — Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß je größer $\frac{1}{n}$, um so flacher die Krümmung der a-p-Kurve, je kleiner, um so schärfer und bei um so kleineren Drucken. In der Fig. 23 sind Kurven nach der Gleichung

[1]) Loc. cit., S. 145.

$$a = \alpha p^{\frac{1}{n}}$$

eingetragen, bei gleichem α, aber verschiedenen Werten von $\frac{1}{n}$, um dies Verhalten anschaulich zu machen. — Die Tab. 37—41 geben die beobach-

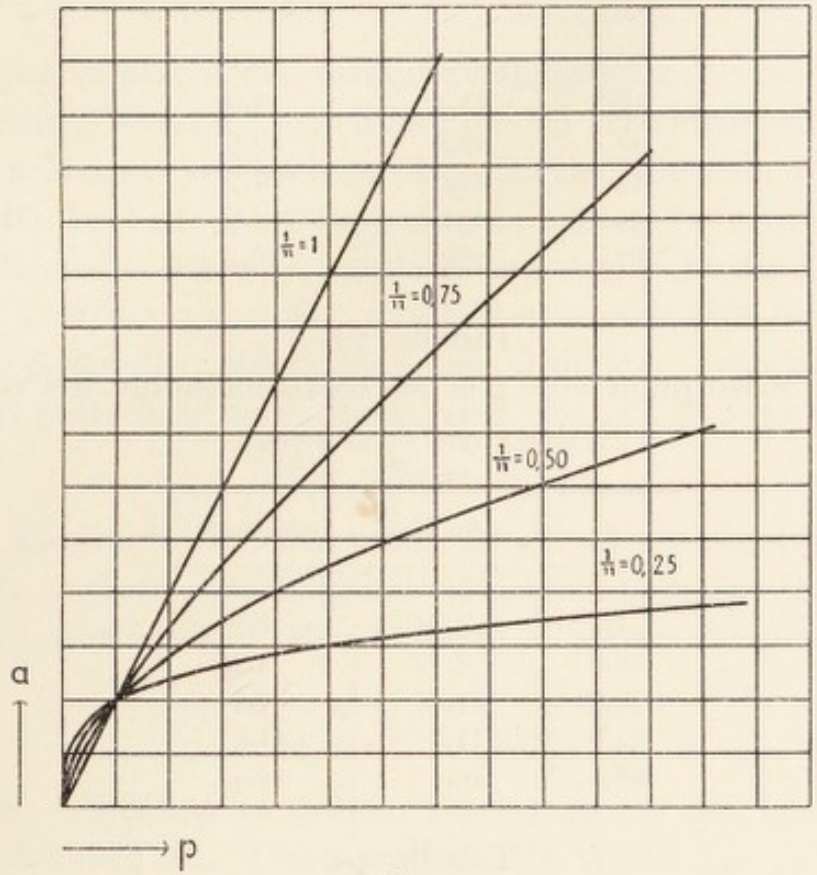


Fig. 23.
Adsorptionsisothermen bei verschiedenen Werten des Adsorptionsexponenten.

teten und nach den Adsorptionsisothermen berechneten a-Werte und lassen die zahlenmäßige Abnahme des Adsorptionswertes α, die Zunahme des

Tabelle 37.
Die Adsorption von CO an Kokosnußkohle bei $-78{,}5°$.

$\alpha = 11{,}96$; $\frac{1}{n} = 0{,}3839$.

p	a (beob.)	a (berech.)
0,6	16,2	—
4,0	19,4	20,4
7,2	25,7	25,5
11,7	31,7	30,7
14,8	34,7	33,6
18,7	37,6	36,8
28,8	43,4	43,5
44,2	49,3	51,2

Tabelle 38.

Die Adsorption von CO an Kokosnußkohle bei $-33{,}6°$.

$a = 2{,}514$; $\frac{1}{n} = 0{,}5601$.

p	a (beob.)	a (berech.)
10,1	8,54	9,18
18,8	13,1	13,0
32	18,2	17,5
43	21,0	20,7
54	23,8	23,5
67	26,3	26,5

Tabelle 39.

Die Adsorption von CO an Kokosnußkohle bei $0°$.

$a = 0{,}5590$; $\frac{1}{n} = 0{,}7605$.

p	a (beob.)	a (berech.)
7,3	2,34	2,54
18,0	5,17	5,03
30,4	7,84	7,51
54,0	11,9	11,6
88,2	16,5	16,9

Tabelle 40.

Die Adsorption von CO an Kokosnußkohle bei $20°$.

$a = 0{,}2872$; $\frac{1}{n} = 0{,}8219$.

p	a (beob.)	a (berech.)
12,3	2,19	2,26
30,0	4,80	4,70
49,5	7,27	7,10
85,6	11,0	11,1

Tabelle 41.

Die Adsorption von CO an Kokosnußkohle bei $46{,}2°$.

$a = 0{,}1508$; $\frac{1}{n} = 0{,}8431$.

p	a (beob.)	a (berech.)
21,4	1,94	1,99
50,9	4,22	4,14
83,5	6,34	6,29

Adsorptionsexponenten $\frac{1}{n}$ mit steigender Temperatur erkennen. Dies fächerförmige Auseinanderstrahlen der $\lg a$ - $\lg p$-Geraden beschrieb *Titoff*[1]) bei N_2, CO_2 und NH_3, Frl. *Homfray* außer bei CO noch bei N_2, Argon, Methan, Äthylen, CO_2. Stets war Kokosnußkohle Adsorbens.

Es ist eine zweifache Temperaturabhängigkeit zu berücksichtigen: Einmal kann man p konstant halten und die bei verschiedenen Temperaturen adsorbierten Mengen vergleichen. Die Kurven, die man so erhält, nennt *W. Ostwald*[2]) Isobaren. Oder man betrachtet Isosteren, d. h., man hält die adsorbierte Menge a konstant und vergleicht die Drucke bei verschiedenen Temperaturen. Fig. 22 *b* läßt erkennen, daß bei konstantem p die $\lg a$-$\lg p$-Geraden Stücke auf den Ordinaten ausschneiden, die der Temperatur weitgehend proportional sind. Es gilt also für einen Druck p_1

$$\lg a_t = \lg a_o - \zeta_1 t, \tag{1}$$

wo ζ eine Konstante ist. Für einen Druck p_2 gilt ein verschiedenes ζ_2. Die ζ-Werte wachsen geradlinig mit sinkendem $\lg p$: Die Geraden strahlen fächerförmig auseinander. Man hat also allgemein für die Isobaren

$$\begin{aligned} \lg a_t &= \lg a_o - (\zeta - \xi \lg p)\, t \\ a_t &= a_o\, e^{-(\zeta - \xi \lg p) t}. \end{aligned} \tag{2}$$

Um diese Gleichung zu prüfen, leitet man aus den $\lg a$ - $\lg p$-Geraden die $\lg a$ - t-Geraden ab. Diese ergeben die Werte ζ_1, ζ_2 usw. Aus der ζ - $\lg p$-Geraden erhält man dann ζ und ξ. Für die obenerwähnten *Homfrayschen* Versuche mit CO ergab sich z. B. folgende Tabelle:

Tabelle 42.

Isobare der Adsorption von CO an Kokosnußkohle für ein $p = 40$ cm Quecksilber. $a_o = 9{,}46$; $\zeta = 0{,}01515$; $\xi = 0{,}003607$.

in Grad	a_t (beob.)	a_t (berech.)
− 78,3	51,2	48,0
− 33,6	20.1	19,5
0	9,46	—
+ 20	6,07	6,14
+ 46,2	3,41	3.49

[1]) Loc. cit., S. 145. Man findet es auch bei der Adsorption von CO_2 durch Kohle in Versuchen von *Geddes* [Ann. d. Physik (4), **29**, 797 (1909)].

[2]) Lehrb. d. allg. Chemie II, 3, S. 226 (1906).

Die Bedeutung von ζ und ξ ergibt sich folgendermaßen: Da α der Wert des a ist für $p = 1$, so ist

$$\lg \alpha_t = \lg \alpha_o - \zeta t, \tag{3}$$

folglich

$$\zeta = -\frac{d \lg \alpha_t}{dt} = -\frac{\lg e}{\alpha_t} \frac{d \alpha_t}{dt}. \tag{4}$$

Differentiiert man ferner die Adsorptionsisotherme $a = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}}$ nach t, so ergibt sich

$$\frac{da}{dt} = p^{\frac{1}{n}} \frac{d\alpha}{dt} + \frac{\alpha}{n} p^{\frac{1}{n}-1} \frac{dp}{dt} + \alpha p^{\frac{1}{n}} \ln p \frac{d\frac{1}{n}}{dt}. \tag{5}$$

Setzt man für die Isobare $\frac{dp}{dt} = 0$, so erhält man

$$\frac{da}{dt} = p^{\frac{1}{n}} \frac{d\alpha}{dt} + \alpha p^{\frac{1}{n}} \ln p \frac{d\frac{1}{n}}{dt}; \tag{6}$$

und nun den Wert für $\frac{d\alpha}{dt}$ aus Gleichung (4) und $\ln p = \frac{\lg p}{\lg e}$ einsetzend, gelangt man zu

$$\frac{da}{dt} = -a \left[\frac{\zeta}{\lg e} - \frac{\lg p}{\lg e} \frac{d\frac{1}{n}}{dt} \right].$$

Differentiiert man anderseits Gleichung (2) bei konstantem p, so findet man

$$\frac{da}{dt} = -a \left[\frac{\zeta}{\lg e} - \frac{\lg p}{\lg e} \xi \right], \tag{7}$$

folglich

$$\xi = \frac{d\frac{1}{n}}{dt}. \tag{8}$$

Es geht auch aus Fig. 22 *b* hervor, daß sich die Änderung des $\lg a$ mit der Temperatur aus zwei Beträgen zusammensetzt: Einmal dem durch die Verschiebung bedingten $\frac{d \lg \alpha}{dt}$ und dann dem durch die Drehung hervorgerufenen $\lg p \cdot \frac{d\frac{1}{n}}{dt}$.

Um die Gleichung der Isosteren abzuleiten, muß man in der Gleichung (5) $\frac{da}{dt} = 0$ setzen. Es ergibt sich

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{np}{\alpha}\frac{d\alpha}{dt} - np\ln p\frac{d\frac{1}{n}}{dt}. \qquad (9)$$

Ersetzt man gemäß Gleichung (4) $\frac{d\alpha}{dt}$ durch $-\frac{\alpha\zeta}{\lg e}$, wiederum $\ln p$ durch $\frac{\lg p}{\lg e}$, gemäß Gleichung (8) $\frac{d\frac{1}{n}}{dt}$ durch ξ und dividiert durch p, so findet man

$$\frac{d\lg p}{dt} = n(\zeta - \xi\lg p). \qquad (10)$$

Während, wie aus Gleichung (7) ersichtlich, $\frac{d\lg a}{dt}$ = constans ist, die auf lg a bezogenen Isobaren also Gerade sind, ist $\frac{\lg p}{dt}$ gemäß Gleichung (10) nicht konstant. Es ist um so größer, je niedriger die Temperatur (dann ist n größer) und je kleiner der Druck (dann ist lg p negativ). Hiermit übereinstimmend steigen die lg$p$-t-Kurven steil an, um sich später der t-Achse zuzubiegen.

Diese Betrachtungen gelten nur für nicht zu hohe Temperaturen und Drucke, d. h., in dem Gebiet, in dem die lg a-lg p-Geraden fächerförmig auseinanderstrahlen. Bei höheren Temperaturen — und, wie gleich zu erörtern sein wird, von einer Temperatur an, die einigermaßen von der Verdichtbarkeit der Gase abhängt — wird $\frac{1}{n} = 1$ und es behält diesen Wert bei noch höheren Temperaturen. Die $\frac{1}{n}$ - t-Kurve verläuft also bei niedrigeren Temperaturen geradlinig mit dem Tangens des Neigungswinkels ξ, biegt dann ziemlich schroff um und läuft parallel der t-Achse weiter. ξ wird also Null und für die Gleichung der Isobaren gilt auf Grund der Gleichung (2)

$$\lg a_t = \lg a_0 - \zeta t.$$

Für die Isosteren (aus Gleichung [10] folgend)

$$\lg p_t = \lg p_0 - \zeta t.$$

Soweit die Versuche reichen, scheint ζ seinen Wert bei hoher Temperatur nicht zu verändern.

Die Messungen, vor allem von Frl. *Homfray*, erlauben einen Vergleich zwischen dem Verhalten verschiedener Gase und demselben Adsorbens (Kokosnußkohle). Man findet bei allen das beschriebene fächerartige Auseinanderstrahlen der lg a-lg p-Geraden. Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, unterscheiden sich die Temperaturkoeffizienten ζ und ξ von Gas zu Gas

verhältnismäßig wenig, d. h., der Betrag, um den sich die lg a-lg p-Gerade bei steigender Temperatur verschiebt und dreht, ist von der Natur des Gases nicht stark abhängig.

Tabelle 43.

Temperaturkoeffizienten der Adsorption für verschiedene Gase.

Gas	ζ	ξ	Beobachter
N_2 . .	0,01780	0,005411	*Homfray*
N_2 . .	0,01367	0,002970	*Titoff*
Ar . .	0,01387	0,002820	*Homfray*
CH_4 . .	0,01517	0,004228	»
C_2H_4 . .	0,01117	0,003640	»
CO . .	0,01515	0,003607	»
CO_2 . .	0,01420	0,003525	»
CO_2 . .	0,01420	0,004770	*Titoff*
NH_3 . .	0,02168	0,009870	»

Was von Gas zu Gas verschieden ist, das ist bei den Isobaren das a_0, also die bei 0° bei verschiedenen Drucken adsorbierte Menge, die Adsorptionsisotherme bei 0°. Jedes Gas ist durch die Werte a_0 und $\left(\frac{1}{n}\right)_0$ gekennzeichnet. Die aus den Messungen des Frl. *Homfray* abgeleiteten Werte sind in der nachfolgenden Tabelle aufgezeichnet. Sie lehrt, daß im allgemeinen die Werte von $\left(\frac{1}{n}\right)_0$ mit steigender kritischer Temperatur sinken, während a_0 mit ihr anwachsen. Aber starke Abweichungen sind

Tabelle 44.

Adsorptionskonstanten und kritische Temperatur.

Gas	a_0	$\left(\frac{1}{n}\right)_0$	ϑ in Grad
N_2 . .	0,256	0,8683	— 146
CO .	0,559	0,7605	— 140
Ar . .	0,224	0,8811	— 122
CH_4 .	2,691	0,5619	— 81,8
C_2H_4 .	23,72	0,2293	+ 10
CO_2 .	8,254	0,5298	+ 31

unverkennbar: Argon wird weniger adsorbiert — a_0 ist zu klein, $\left(\frac{1}{n}\right)_0$ zu groß —, als es seiner kritischen Temperatur entspricht. Ähnlich steht es mit CO_2. Noch auffallender ist in dieser Hinsicht das Verhalten der beiden Edelgase mit noch niedrigerem Atomgewicht, Neon und Helium. Fig. 24 enthält Messungen von *Claude* [1]) in denselben Maßen, wie sie bisher

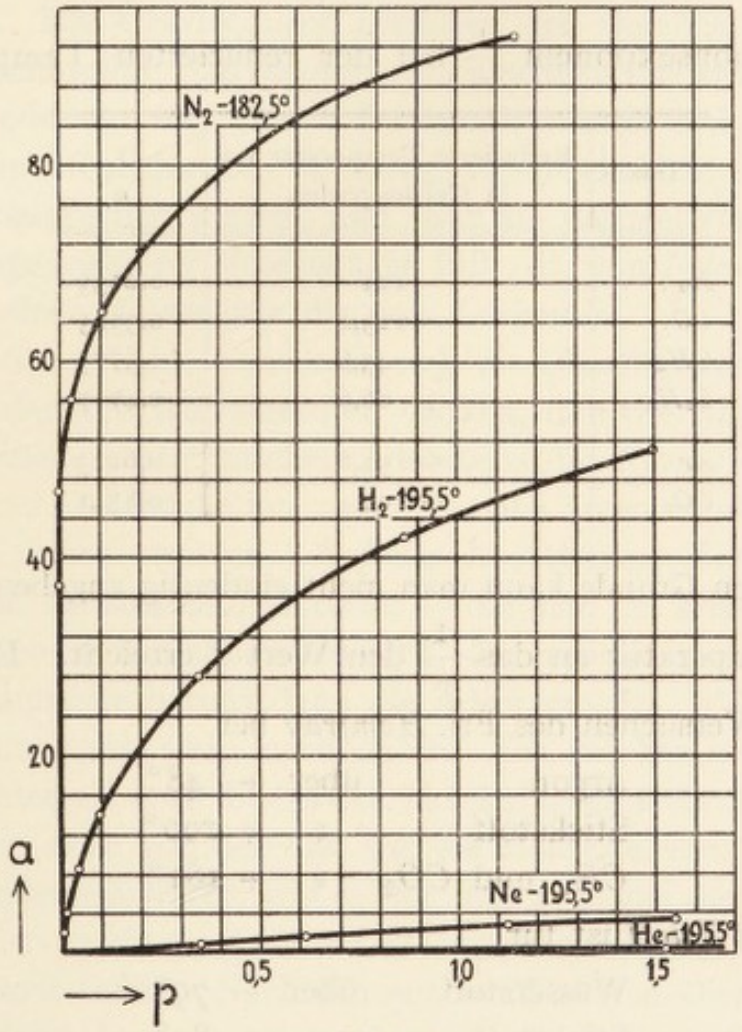


Fig. 24.
Adsorptionsisothermen verschiedener Gase, namentlich einiger Edelgase, an Kohle.

angewandt wurden (vgl. S. 151); sie läßt erkennen, daß sie verhältnismäßig viel weniger adsorbiert werden als Wasserstoff — Neon noch 30—40mal weniger —, obwohl es eine kritische Temperatur hat, die höher ist als die des Wasserstoffes. Aus den lg a-lg p-Kurven folgt weiter, daß die Werte des $\frac{1}{n}$ gleichfalls viel höher sind als die des Wasserstoffes von der gleichen Temperatur.

Es ergibt sich demgemäß keine allgemeine Vereinfachung, wenn man die

[1]) Compt. rend. **158**, 861 (1914).

Gase bei reduzierten Temperaturen vergleicht. Wohl rücken die Werte des $\frac{1}{n}$ für viele Gase dann dichter aneinander; man erhält z. B. für eine reduzierte Temperatur von 1,2 folgende Tabelle. Aber das abweichende Verhalten des Argons und der Kohlensäure tritt wieder deutlich zutage.

Tabelle 45.

Der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ bei der reduzierten Temperatur 1,2.

Gas	Reduzierte Temperatur 1,2 in Celsiusgraden	$\frac{1}{n}$
N_2 . .	— 121	0,2135
CO . .	— 113,4	0,3515
CH_4 .	— 43,6	0,3775
C_2H_4 .	+ 66,6	0,4717
Ar . .	— 91,8	0,6223
CO_2 .	+ 92	0,8541

Aus dem gleichen Grunde kann man nicht eindeutig angeben, von welcher reduzierten Temperatur an das $\frac{1}{n}$ den Wert 1 erreicht. Dies ist jedenfalls nach den Versuchen des Frl. *Homfray* bei

Argon	über	+ 48°
Stickstoff	»	+ 100°
CH_4 und CO_2	»	+ 182°

der Fall. Nach *Titoff* ist für

Wasserstoff	über	— 79°
Stickstoff	»	+ 80°
CO_2	»	+ 150°

$\frac{1}{n} = 1$. Meist dürfte es stimmen, daß oberhalb einer reduzierten Temperatur von 2 das $\frac{1}{n} = 1$ gesetzt werden darf.

Offenbar sind also für die Adsorption der Gase an Kohle zwei Umstände zu berücksichtigen: Einmal die Verdichtbarkeit der Gase, also ihr Verhalten nach der *van der Waalsschen* Gleichung. Daher rührt die geringe Spezifität der Temperaturkoeffizienten ζ und ξ und die Beziehung zur kritischen Temperatur. Daneben machen sich deutlich spezifische Eigentümlichkeiten geltend, wie die geringe Adsorbierbarkeit der Edelgase u. a. m.

Die Gasadsorption als Folge einer Oberflächenanziehung. Oberflächenschicht aus mehreren Molekellagen bestehend.

Es ist fruchtbringend, die Adsorption eines Gases nicht bloß von der Theorie der Grenzflächenspannung aus zu betrachten, sondern sie unmittelbar als eine Oberflächenanziehung durch die Moleküle des Adsorbens anzusehen, wie es *Eucken*[1]), *Polanyi*[2]), *Langmuir*[3]) und *A. M. Williams*[4]) durchgeführt haben. Die Überlegungen gestalten sich ziemlich verschieden, je nachdem man annimmt, daß die Adsorptionsschicht aus mehreren Molekellagen besteht oder nur aus einer. Da es mir zurzeit nicht gelingen will, zwischen beiden Möglichkeiten eindeutig zu entscheiden, sollen sie beide ausführlicher besprochen werden, und zwar als Beispiel einer Theorie, die auf der Annahme mehrerer Molekellagen fußt, die von *Polanyi*, als Beispiel einer mit nur einer Molekellage die von *Langmuir*.

Wie auf S. 94 erwähnt, kann man sich die Oberflächenspannung eines festen Stoffes dadurch hervorgerufen denken, daß die Anziehungskräfte, die etwa bei einem kristallinischen Adsorbens die Atome im Raumgitter verbinden, an der Oberfläche nur zum Teil nach innen zu abgesättigt sind, zum Teil nach außen strahlen. Auf der Absättigung dieses nach außen strahlenden Teils der Anziehungskräfte, — die man bei kristallinischen wie bei amorph-festen Stoffen annehmen wird, — durch die im Außenraum vorhandenen Gasmoleküle beruht dann die Adsorption[5]). Welcher Art diese chemische Bindung ist, steht noch dahin. Ich möchte sie als noch viel lockerer betrachten als etwa die bei den Molekularverbindungen auftretende Wechselwirkung, eben von der Art, wie die Moleküle eines und desselben Stoffes aufeinander einwirken, wie es sich also z. B. bei der Verbreiterung der Spektrallinien in einem dichten Gas oder bei den »Molekularkräften« in einer Flüssigkeit äußert. Nach den neueren Theorien über den Atombau würde es sich dann darum handeln, daß sich die äußeren Quantenbahnen

---

[1]) Ber. d. deutsch. physik. Ges. **16**, 345 (1914).

[2]) Ber. d. deutsch. physik. Ges. **16**, 1012 (1914); **18**, 55 (1916); Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 370 (1920); ferner *Berényi*, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 628 (1920).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916); **40**, 1361 (1918).

[4]) Proc. Roy. Soc. Edinb. **38**, 23 (1918); **39**, 48 (1919); Proc. Roy. Soc. London **96**, A, 287, 298 (1919).

[5]) Siehe *Haber*, Journ. Soc. Chem. Ind. **33**, 50 (1914); Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 521 (1914); dann auch *Langmuir*, Met. Chem. Eng. **15**, 469 (1916); Phys. Rev. **6**, 79 (1915); **8**, 149 (1916); Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916); **39**, 1848 (1917); **40**, 1361 (1918); *E. Herzfeld* u. *Klinger*, Beitr. z. physik. Chemie der Flüssigkeiten. Zürich (1919); *Schilow* u. Frl. *Lepin*, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 25 (1920) und andere.

der Elektronen stark verschieben, ohne daß dies so weit geht, wie bei einer eigentlichen chemischen Verbindung. Da man sich die chemische Verbindung durch die Wirkung von Valenzelektronen entstanden denkt, so möchte

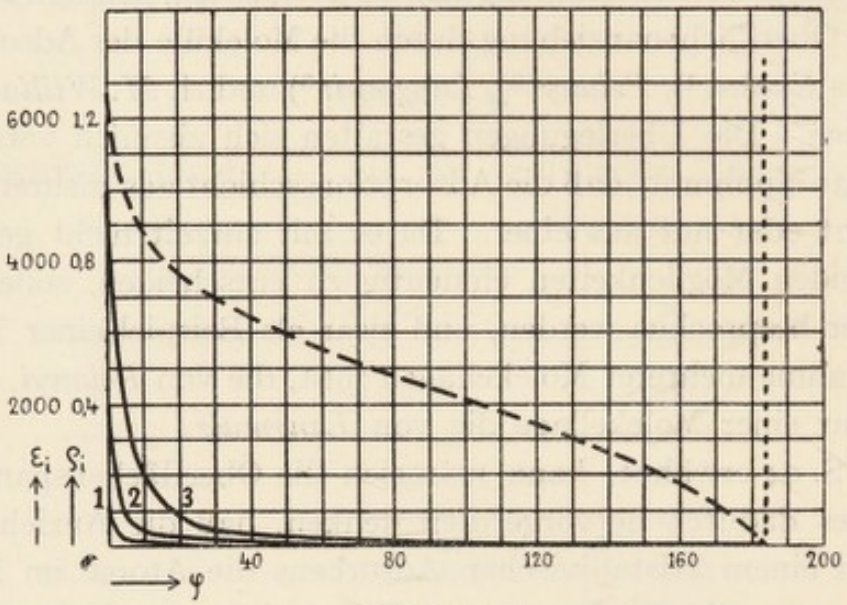


Fig. 25a.

ϱ_i-φ- und ε_i-φ-Kurven für CO_2 an Kohle bei 151,5°.

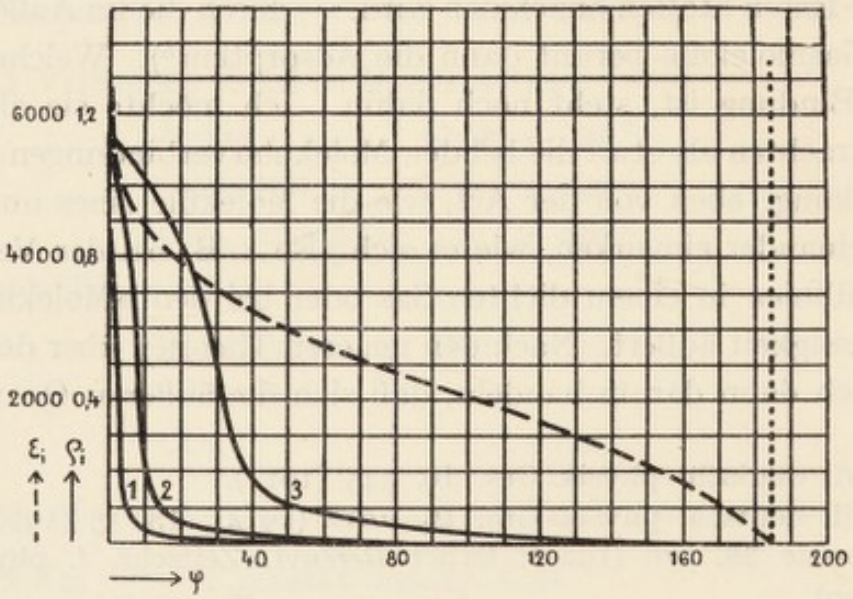


Fig. 25b.

ϱ_i-φ- und ε_i-φ-Kurven für CO_2 an Kohle bei 80°.

man annehmen, daß die Verwandtschaft der Atome bzw. Moleküle eines Gases zum Elektron auch für die Anziehung zwischen Adsorbens und Gas maßgebend ist. In dieser Hinsicht wäre mit durchaus spezifischen Anziehungswirkungen zu rechnen. Die überaus geringe Adsorption von Helium und Neon stände dann im Einklang mit ihrer geringen Verwandt-

schaft zum Elektron, wie sie z. B. beim Zusammenstoß der Atome dieser Gase mit Elektronen von kleiner Ionisierungsspannung zutage tritt[1]).

Jedenfalls kann man mit *Polanyi* unmittelbar an der Oberfläche des Adsorbens ein Potentialgefälle annehmen, und man kann das Adsorp-

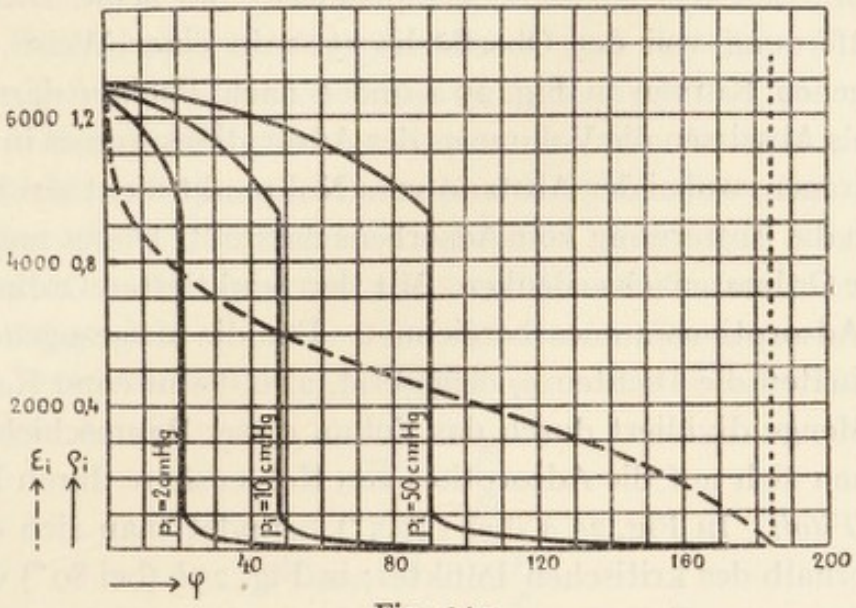


Fig. 25 c.
ϱ_i-φ- und ε_i-φ-Kurven für CO_2 an Kohle bei 0°

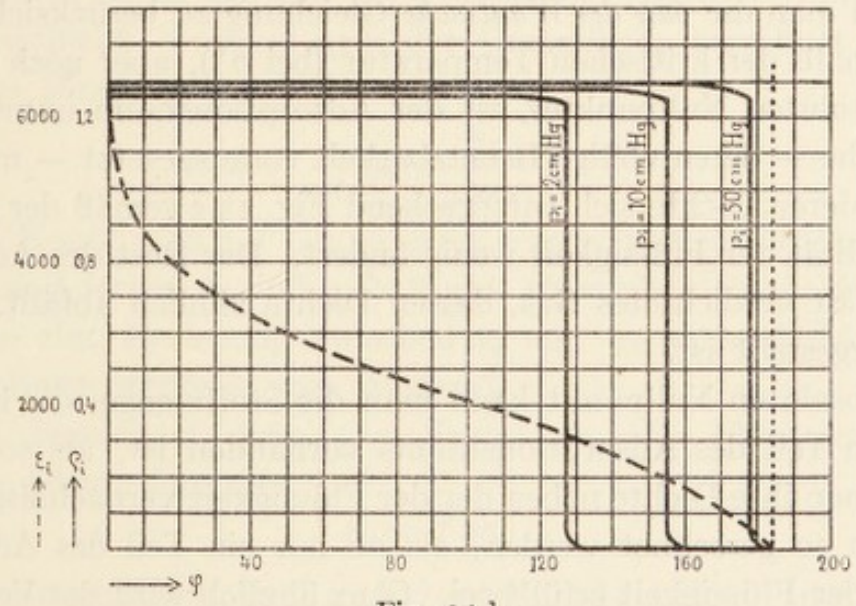


Fig. 25 d.
ϱ_i-φ- und ε_i-φ-Kurven für CO_2 an Kohle bei −76,5°.

tionspotential ε_i im Abstand i von der Oberfläche als die Arbeit definieren, die man gewinnt, wenn man ein Molekül des Gases aus unendlicher Entfernung bis in den Abstand i von der Oberfläche bringt. Da im Außenraum keine Arbeit gewonnen wird, so fängt sie erst an, wenn man sich an der Grenze der Adsorptionsschicht im Abstand δ von der Oberfläche

[1]) *J. Franck* u. *Hertz*, Verh. d. deutsch. physik. Ges. **15**, 929 (1913).

befindet. Für den Zustand der Gase im Adsorptionsraum — dem Raum, der von der Oberfläche des Adsorbens und der Grenze der Adsorptionsschicht eingeschlossen ist — kann man drei Fälle unterscheiden:

1. Oberhalb der kritischen Temperatur des Adsorptivs tritt keine Verflüssigung ein, das Gas ist stark komprimiert, und seine Dichte nimmt mit der Entfernung von der Oberfläche etwa in einer Weise ab, wie es die ausgezogenen Kurven in Fig. 25 *a* und *b* nach *Berényi* darstellen. In diesen sind als Abszissen die Volume φ_i des Adsorptionsraumes in cmm pro g Kohle eingetragen, wobei der Abstand vom Nullpunkt nicht nur ihre Größe, sondern auch die Entfernung vom Adsorbens darstellt. Dieses muß man sich links von der Ordinatenachse denken. Mit der punktierten Ordinate ist die Grenze des Adsorptionsraumes bezeichnet. Für die ausgezogenen Kurven sind als Ordinaten die Dichten ϱ_i eingesetzt, also die in einer Raumschicht adsorbierte Menge dividiert durch das Volum dieser Raumschicht. Die Figuren beziehen sich auf die Adsorption von Kohlensäure durch Kokosnußkohle nach *Titoff*. In Fig. 25 *a* (bei 151,5°) befindet man sich demgemäß merklich oberhalb des kritischen Punktes; in Fig. 25 *b* (bei 80°) viel dichter an diesem. Im ersten Falle hat man einen Verlauf der Dichte, der dem bei einem idealen Gase gleicht, im zweiten starke Abweichungen von diesem Verlauf, weil man die *van der Waalssche* Gleichung zu berücksichtigen hat.

2. Unterhalb der kritischen Temperatur (bei 0°), aber noch weit oberhalb des absoluten Nullpunktes, ist der Adsorptionsraum unmittelbar an der Oberfläche — deren völlige Benetzbarkeit vorausgesetzt — mit Flüssigkeit erfüllt, deren Dichte sich entsprechend Fig. 25 *c* gemäß der geringeren Kompressibilität der Flüssigkeit wenig ändert. Der Rest des Adsorptionsraumes enthält verdichtetes Gas, dessen Dichte ähnlich abfällt, wie es in Fig. 25 *b* dargestellt ist.

3. Am absoluten Nullpunkt kann man die Stoffmenge, die in dem mit Gas erfüllten Teil des Adsorptionsraums vorhanden ist, als so klein ansehen, daß man ihre Dichte neben der der Flüssigkeit vernachlässigen darf; es kann also so gerechnet werden, als ob nur ein Teil des Adsorptionsraumes mit der Flüssigkeit erfüllt sei. Ganz ähnlich wird der Verlauf noch merklich oberhalb des absoluten Nullpunktes sein, wie ihn Fig. 25 *d* für eine Temperatur von $-76{,}5°$ darstellt.

Für Fall 3 liegen die Bedingungen besonders einfach: Hat man für einen Druck p_i der Adsorptionsisotherme die adsorbierte Flüssigkeitsmenge a_i, so erfüllt sie den Adsorptionsraum bis zu einem Abstande i von der Oberfläche; für einen zweiten Druck p_i' ist die adsorbierte Menge a_i' und der Abstand i'. Der Abstand i der Flüssigkeitsgrenze vom Adsorbens ist dadurch gegeben, daß dort der Druck im Adsorptionsraum gleich dem

Druck des gesättigten Flüssigkeitsdampfes sein muß. Die Größen p und a der Adsorptionsisotherme sind so in einfacher Weise mit dem Abstand von der Oberfläche verknüpft.

Den zahlenmäßigen Zusammenhang erhält man durch folgende thermodynamische Betrachtung: Vernachlässigt man die Unterschiede im Binnendruck der Flüssigkeit im Adsorptionsraum und derselben Flüssigkeit bei der gleichen Temperatur im freien Raum, so ist die Arbeit, die man gewinnt, wenn man 1 Mol des adsorbierten Stoffes aus dem Außenraum in die Adsorptionsschicht bringt, gleich dem Adsorptionspotential ε_i. Ebenso groß muß nun die bei isothermer Destillation gewonnene Arbeit sein. Da im Außenraum der Dampfdruck p_i herrscht, entsprechend dem beim Adsorptionsgleichgewicht geltenden Druck, an der Grenze i der Druck des gesättigten Dampfes des zur Flüssigkeit verdichteten adsorbierten Stoffes p_s, so ist diese Arbeit

$$R\,T \ln \frac{p_s}{p_i}.$$

Es ist also

$$\varepsilon_i = R\,T \ln \frac{p_s}{p_i}. \tag{1}$$

Vernachlässigt man ferner die Veränderlichkeit der Dichte der Flüssigkeit ϱ_f unter Druck, so ist das von der Flüssigkeit erfüllte Volumen φ_i in der Adsorptionsschicht — auf 1 qcm der Grenzfläche gerechnet — mit der adsorbierten Menge a_i durch die Gleichung

$$\varphi_i = \frac{a_i}{\varrho_f} \tag{2}$$

verknüpft. Kennt man auf Grund einer gemessenen Adsorptionsisotherme p_i und a_i, sind ferner p_s und ϱ_f bekannt, so ergibt sich aus diesen beiden Gleichungen eine Beziehung zwischen ε_i und φ_i, d. h. die Abhängigkeit des Adsorptionspotentials vom Abstand.

Polanyi bezeichnet diese ε_i-φ_i-Kurve als die charakteristische Kurve der Adsorption, also

$$\varepsilon_i = f(\varphi_i) \tag{3}$$

als die charakteristische Funktion der Adsorption. In den Fig. 25 *a* bis *d* findet sie sich stets als gestrichelte Kurve mit dargestellt, und zwar sind die ε_i-Werte in g-Kalorien angeführt. Die Kurve gibt die Abhängigkeit der Adsorptionsanziehung vom Abstand wieder und soll — und dies ist der Kern der *Polanyischen* Anschauungsweise — von der Temperatur unabhängig sein. Hat man also aus der bei einer Temperatur gemessenen Adsorptionsisotherme die charakteristische Funktion abgeleitet, so benutzt man sie ohne jede Änderung für jede andere Temperatur.

Es ist allein der Anschaulichkeit zuliebe die Darstellung so gewählt

worden, wie sie *Polanyi* zuerst entwickelt hat, daß man nur aus einer bei sehr niedriger Temperatur gemessenen Adsorptionsisotherme die charakteristische Adsorptionsfunktion berechnen kann. *Berényi* hat gezeigt, daß man sie auch aus Adsorptionsisothermen, die noch oberhalb der kritischen Temperatur des Adsorptivs liegen, abzuleiten vermag.

Hat man nun die charakteristische Adsorptionsfunktion gefunden, so ist der weitere Gang zur Berechnung einer Adsorptionsisotherme bei einer anderen Temperatur der folgende: Man berechnet ε_i als Funktion von ϱ_i, der Dichte des Adsorptivs,

$$\varepsilon_i = g(\varrho_i), \tag{4}$$

und zwar für einen gegebenen Adsorptionsdruck p_i, eine Aufgabe, die der in Gleichung (1) gestellten entspricht; bei dieser ist nur noch hinzuzufügen, daß dort Gleichung (4) vereinfacht und ausschließlich für $\varrho_i = \varrho_f$, der Dichte der Flüssigkeit, berechnet wurde, während dies jetzt für einen allgemeineren Bereich der Werte von ϱ_i geschieht. Diese Berechnung ist ganz unabhängig von der Natur des Adsorbens, eine reine Anwendung der Zustandsgleichungen des Gases und der Flüssigkeit.

Indem man aus Gleichung (3) und (4) ε_i eliminiert, erhält man für dasselbe p_i die Dichte ϱ_i als Funktion von φ_i

$$\varrho_i = h(\varphi_i), \tag{5}$$

eine Rechnung, die der in Gleichung (2) durchgeführten entspricht. Die ausgezogenen Kurven in den Fig. 25 *a*—*d* sind bildliche Darstellungen der Gleichung (5). Aus der Dichte des adsorbierten Stoffes im Adsorptionsraum und dem Adsorptionsvolum ergibt sich die adsorbierte Menge; da die Dichte im allgemeinen variabel ist, findet man sie auf Grund der Gleichung

$$a = \int_{\varphi_i = 0}^{\varphi_i = 0} \varrho \, d\varphi. \tag{6}$$

So ergibt sich das zu einem bestimmten p zugehörige a, und wenn man die Berechnung für verschiedene p-Werte durchführt, die ganze Adsorptionsisotherme.

Die von *Polanyi* und *Berényi* durchgeführte Berechnung der Werte von *Titoff*, Frl. *Homfray*, *Patrick*[1]) und *Richardson*[2]) ergab durchweg eine befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie, zum Teil eine sehr gute, namentlich bei den Messungen *Titoffs*, die als besonders zuverlässig gelten dürfen. Wie weitgehend die Übereinstimmung hier ist, geht aus Fig. 26 hervor, in der die Punkte die von *Titoff* gemessenen Werte für die Adsorp-

[1]) Die Aufnahme von Gasen durch das Gel der Kieselsäure. Diss., Göttingen, 1914; *McGavack* u. *Patrick*, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 946 (1920).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1828 (1917).

tion des CO_2 an Kokosnußkohle darstellen, während die ausgezogenen Kurven die theoretisch berechneten Adsorptionsisothermen sind. Aus der Isotherme für $T = 273°$ wurde die charakteristische Adsorptionsfunktion abgeleitet. Zum Unterschied von sonst sind die adsorbierten Mengen in mg pro g Adsorbens wiedergegeben, die Drucke, wie immer in cm Quecksilber. Auf diese Adsorptionsversuche beziehen sich auch die Fig. 25 *a—d*. Die *Polanyi-sche* Theorie sagt also quantitativ das gleiche aus, was oben (S. 164) qualitativ bemerkt wurde: Man kann mit einer Adsorptionsisotherme die Schar der Adsorptionsisothermen festlegen und sie auf Grund der Zustandsgleichung berechnen.

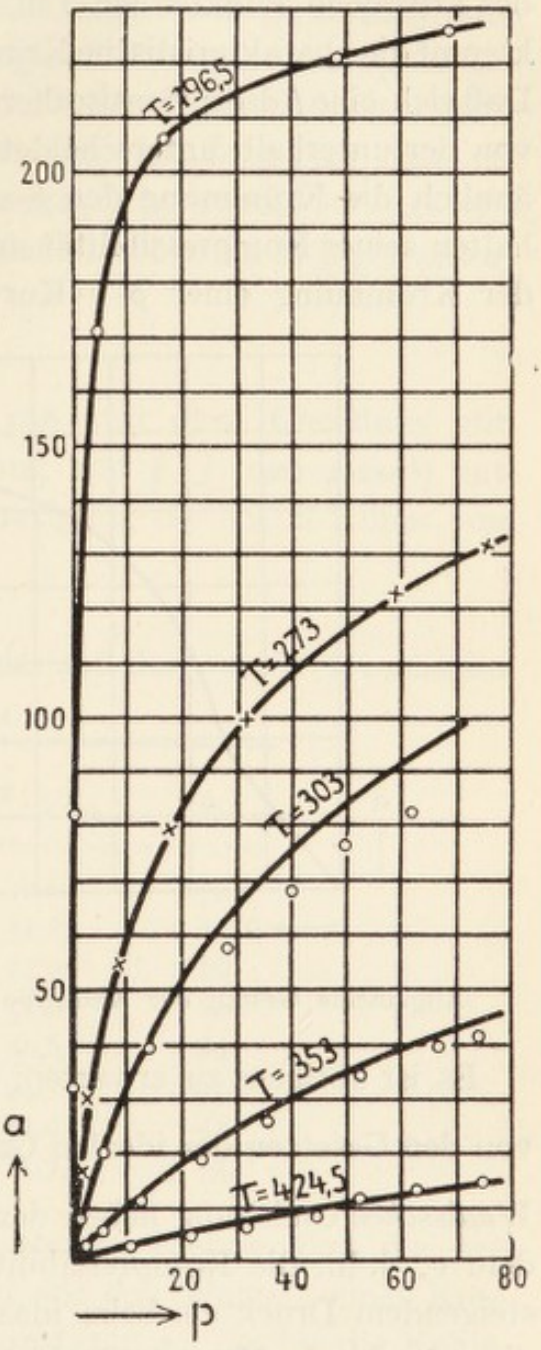


Fig. 26.
Adsorptionsisothermen von CO_2 an Kohle bei verschiedenen Temperaturen.

Auch für die Gestalt der Adsorptionsisotherme erlaubt diese Betrachtungsweise Schlüsse. Bei hoher Temperatur und kleinen Drucken darf man annehmen, daß das *Boylesche* Gesetz auch im ganzen Adsorptionsraum gilt. Dann ist aber die adsorbierte Menge, wie *Eucken* schon betonte, einfach dem Gasdruck proportional; denn sind die Moleküle des Gases nach dem *Boyleschen* Gesetz unabhängig voneinander, so werden durch die Anziehung des Adsorbens doppelt soviel festgehalten werden, wenn in der Volumeinheit doppelt soviel vorhanden sind. Das auf S. 164 erörterte Temperaturgebiet, in dem der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n} = 1$, in dem also die adsorbierte Menge dem Druck proportional wird, ist demgemäß das Temperaturgebiet, in dem das *Boylesche* Gesetz auch im Adsorptionsraum gilt. Dies trifft auch für niedrigere Temperaturen zu, wenn nur der Gasdruck hinreichend klein ist.

Gilt das *Boylesche* Gesetz nicht auch im Adsorptionsraum, so muß sich die Adsorptionsisotherme der p-Achse zu krümmen, die adsorbierte Menge

muß weniger stark anwachsen, als es der Proportionalität entspricht. Denn die Kompressibilität ist im verdichteten Gase kleiner, als es dem *Boyleschen* Gesetz entspricht, es können weniger Moleküle im Adsorptionsraum verdichtet werden, und dies gilt zunehmend mehr, wenn unterhalb des kritischen Punktes ein Teil der adsorbierten Menge verflüssigt ist. So kommt die charakteristische Krümmung der Adsorptionsisotherme zustande. Daß sich eine Adsorptionsisotherme oberhalb des kritischen Punktes so wenig von der unterhalb unterscheidet, ist verständlich, wenn man bedenkt, wie ähnlich die Krümmung der p-v-Kurve eines Gases, und damit das Verhalten seiner Kompressibilität unmittelbar oberhalb des kritischen Punktes, der Krümmung einer p-v-Kurve unterhalb des kritischen Punktes ist.

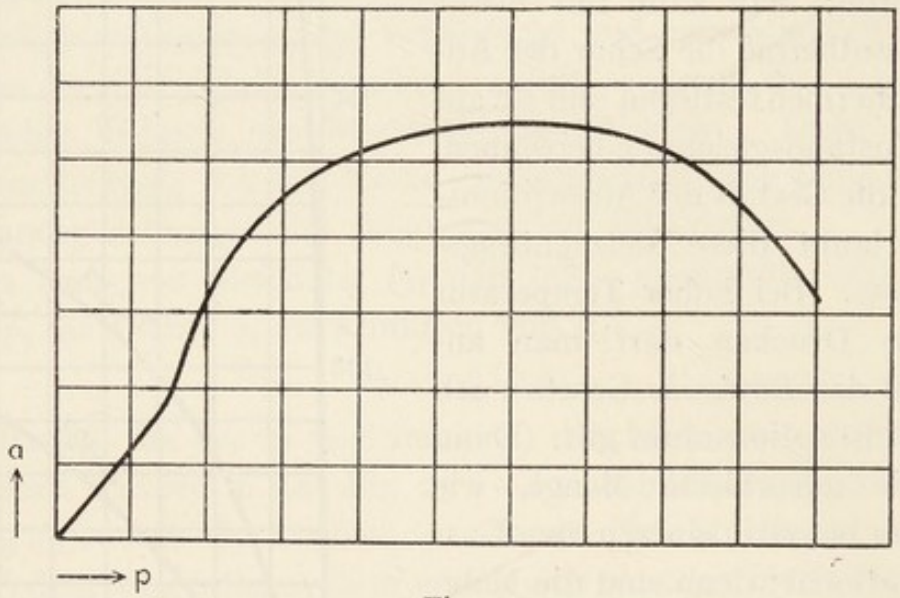


Fig. 27.

Allgemeine Gestalt der Adsorptionsisotherme eines Gases (stark schematisiert).

Es ist übrigens zu erwarten, daß sich in dem Gebiet, in dem die Gase von den Gesetzen der idealen Gase abweichen, zunächst das $\frac{a}{v^2}$ der *van der Waalsschen* Gleichung neben dem p stärker geltend macht als das b neben dem v; d. h., die Kompressibilität nimmt zunächst weniger stark ab mit steigendem Druck als beim idealen Gas. Es muß also in diesem Bereich die adsorbierte Menge mit dem Druck stärker zunehmen als im anfänglichen Gebiet kleiner Drucke, und erst bei noch höheren Drucken krümmt sich die a-p-Kurve der p-Achse zu. Man hat also, wie Fig. 27 zeigt, einen Wendepunkt. Er ist bisher noch nicht beschrieben worden. Bei ganz hohen Drucken kommt die Anziehung der Oberfläche nicht mehr zur Geltung, die adsorbierte Menge wird Null, die a-p-Kurve nähert sich der p-Achse, nachdem sie ein Gebiet der Sättigung, d. h. einer konstanten adsorbierten Menge durchschritten hat (siehe Fig. 27). Der Sättigung ist

z. B. *Titoff* bei der Adsorption von NH_3 durch Kokosnußkohle bei $-23{,}5°$ und einem Druck von einer Atmosphäre nahegekommen. Fig. 27 zeigt also den allgemeinen Verlauf, den man bei der *a-p*-Kurve auch bei kleinen Drucken erwarten möchte.

Das stöchiometrische Verhalten der Gase kann man gleichfalls nach *Polanyi* schärfer fassen. Er benutzt zum Vergleich das Adsorptionspotential ε_{max} für $\varphi = 0$ — also in den Fig. 25 *a* bis *d* die Werte der Ordinaten beim Nullwert der Abszisse — und findet, daß es für viele Gase sehr nahe der Wurzel aus der *van der Waalsschen* Konstanten a_A proportional ist — es wird diese Konstante hier zum Unterschied von der adsorbierten Menge *a* mit a_A bezeichnet —, also

$$\varepsilon_{max} = k\sqrt{a_A}. \qquad (7)$$

In der nachfolgenden Tabelle zeigt sich, wie weit diese Gleichung gilt. Die Werte von a_A sind einer Untersuchung von *J. J. van Laar*[1]) entnommen. Es ist diese Beziehung eine Bestätigung der schon früher vom

Tabelle 46.

Beziehung zwischen dem Adsorptionspotential und der *van der Waalsschen* Konstante a_A.

Adsorbiertes Gas	ε_{max} in g-Kalorien	$10^3 \cdot \sqrt{a_A}$	k
H_2 . . .	etwa 3000	20,6	150
N_2 . . .	4320	51,8	83
O_2 . . .	4450	51,9	86
Ar . . .	4100	51,0	80
CH_4 . . .	5230	60,8	86
C_2H_4 . .	7100	94,1	75
CO . . .	4840	53,0	91
CO_2 . . .	6100	84,7	72

Fürsten *Galitzin*[2]) und *D. Berthelot*[3]) vertretenen Theorie, daß die Anziehung zwischen zwei Stoffen dem Produkt aus den Wurzeln einer Konstanten a_A proportional ist. Da die eine Konstante a_A, die für die Kohle, konstant bleibt, so folgt daraus ohne weiteres Gleichung (7). Die genannte Beziehung von *Galitzin* und *D. Berthelot* scheint nicht allgemein zu gelten, so daß man es hier wohl nur mit einem günstigen Grenzfall zu tun hat.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **104**, 66 (1918).
[2]) Wied. Ann. **41**, 770 (1890).
[3]) Compt. rend. **126**, 1856 (1898).

In der Theorie von *Polanyi* stecken zwei Voraussetzungen, die überraschend sind, und bei denen geprüft werden muß, wieweit sie mit anderen Erfahrungen übereinstimmen. Das ist einmal die über einen so großen Temperaturbereich gültige Unabhängigkeit des Adsorptionspotentials ε_i und damit der *van der Waalsschen* Konstanten a_A von der Temperatur. Dies ist, wenn man die Adsorption als eine im Grunde elektrische Wirkung der Restvalenzen ansieht, namentlich auch vom Standpunkt der von *Debye*[1]) entwickelten elektrischen Theorie der *van der Waalsschen* Anziehung merkwürdig. *Debye* zeigt, wie man allein auf Grund des Umstandes, daß man den Molekülen in Gasen oder in Flüssigkeiten bewegliche, nicht starr gebundene elektrische Ladungen zuschreiben muß, infolge der Einwirkung der elektrischen Molekülfelder aufeinander zu einer Anziehung gelangt, die der Größenordnung nach mit der *van der Waalsschen* Konstanten a_A übereinstimmt; ja, es gelingt auch auf diesem Wege, der Größenordnung nach die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit zu berechnen. Nach dieser Auffassung müßte man aber einen stärkeren Temperaturkoeffizienten erwarten, als ihn *Polanyi* ansetzt, namentlich für Stoffe wie SO_2, dessen Moleküle ausgesprochen Dipole sind. Aber gerade auch für die Adsorption von SO_2 an Kieselsäuregelen[2]) stimmt die *Polanyische* Theorie gut.

Zweitens setzt die Theorie voraus, daß die Adsorptionsschicht aus mehr als einer Molekellage besteht. Hierfür sprechen, wie man später (vgl. S. 429) sehen wird, manche andere Erfahrungen, während namentlich theoretische Gründe eine einzige Molekellage als Adsorptionsschicht wahrscheinlicher machen.

Die von *A. M. Williams*[3]) ebenfalls auf Grund der Annahme einer Anziehung zwischen Adsorbens und Adsorptiv entwickelte Theorie scheint weniger gut begründet als die von *Polanyi*. Bemerkenswert ist ein anderer Ausdruck für die Adsorptionsisotherme, zu dem er gelangt:

$$\ln \frac{a}{p} = \mathfrak{G} + \mathfrak{H}\, a \qquad (8)$$

— $\mathfrak{G}$ und $\mathfrak{H}$ sind Konstanten —, die bei niedrigeren Drucken besser stimmt als die gewöhnliche Adsorptionsisotherme.

[1]) Physik. Zeitschr. **21**, 178 (1920).
[2]) *Mc Gavack* u. *Patrick*, loc. cit., S. 170.
[3]) Loc. cit., S. 165.

Die Adsorption als Oberflächenanziehung. Oberflächenschicht nur aus einer Molekellage bestehend.

Langmuir[1]) nimmt im Gegensatz zu *Polanyi* keine weiter reichenden Kräfte an, sondern läßt die aus der Oberflächenschicht herausragenden Restvalenzen nur von Molekülen, die in einer Schicht liegen, abgesättigt werden. Bei einem kristallinischen Adsorbens wird eine regelmäßige, von dem Raumgitter abhängige Verteilung von Restvalenzstellen an der Oberfläche vorhanden sein, an denen verhältnismäßig wenig abgesättigte Atome oder Atomgruppen des festen Adsorbens liegen. Treffen dort Gasmoleküle auf, so bleiben sie haften. Sind sämtliche Restvalenzstellen besetzt, so werden weiter auftreffende Gasmoleküle zurückgeworfen, ohne haften zu bleiben. Er erörtert durchaus die Möglichkeit von Schichten, die etwa aus zwei Molekellagen bestehen, betrachtet aber den Fall der Absättigung von Restvalenzstellen durch eine Molekellage als besonders häufig und der Berücksichtigung wert.

Zu einer Formel für die Adsorptionsisotherme gelangt er auf folgendem Wege: Für die Geschwindigkeit, mit der die Moleküle auf die — zunächst als kristallinisch betrachtete — Oberfläche auftreffen, gilt nach der kinetischen Theorie[2])

$$\mathfrak{m} = \sqrt{\frac{M}{2\pi R T}} \cdot p.$$

Hier sind $\mathfrak{m}$ die Gramme Gas, die auf 1 qcm Oberfläche in der Sekunde auftreffen, p der Gasdruck, M das Molargewicht. Die Zahl der Mole Gas, die auf den qcm in der Sekunde auftreffen, ist dann

$$\mu = \frac{\mathfrak{m}}{M} = \frac{p}{\sqrt{2\pi M R T}}. \qquad (1)$$

Der Bruchteil α der auftreffenden Moleküle soll jeweils haften bleiben, und zwar sei ϑ der Bruchteil der Oberfläche, dessen Restvalenzstellen als unbesetzt angesehen werden. Die Geschwindigkeit der Gasverdichtung auf einer bereits teilweise besetzten Oberfläche ist dann

$$\mu\, \alpha\, \vartheta. \qquad (2)$$

Ist $\mathfrak{v}$ die Verdampfungsgeschwindigkeit von einer voll besetzten Oberfläche, so ist sie von einer bereits teilweise besetzten

$$\mathfrak{v}\, \vartheta_1, \qquad (3)$$

---

[1]) Loc. cit., S. 165, namentlich Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918).

[2]) *O. E. Meyer*, Kinetische Theorie der Gase, 1899, S. 82; *Langmuir*, Phys. Rev. **2**, 333 (1913).

wo ϑ_1 der besetzte Bruchteil der Oberfläche ist. Natürlich ist

$$\vartheta + \vartheta_1 = 1. \tag{4}$$

Im Gleichgewicht ist (2) gleich (3), also

$$\vartheta_1 = \frac{\alpha\mu}{\mathfrak{v} + \alpha\mu}, \tag{5}$$

oder wenn man $\frac{\alpha}{\mathfrak{v}} = \beta$ setzt,

$$\vartheta_1 = \frac{\beta\mu}{1 + \beta\mu}. \tag{6}$$

Ist nun $\mathfrak{a}$ die Zahl der auf den qcm adsorbierten Grammole, so ist $\mathfrak{a} \cdot N$ gleich der Zahl der adsorbierten Moleküle, wo N, wie immer, die Zahl der Moleküle im Mol bedeutet. Diese Zahl $\mathfrak{a} N$ muß gleich der Zahl der im Gleichgewicht besetzten Restvalenzstellen sein. Es sei N_0 die Zahl sämtlicher auf den qcm entfallender Restvalenzstellen; dann ist $N_0 \cdot \vartheta_1$ die Zahl der im Gleichgewicht besetzten, also

$$\mathfrak{a} = \frac{N_0}{N}\vartheta_1 = \frac{N_0}{N} \cdot \frac{\beta\mu}{1 + \beta\mu}, \tag{7}$$

eine Beziehung, die die Adsorptionsisotherme darstellt, da ja nach Gleichung (1) μ dem Druck p proportional ist. Die Adsorptionsisotherme hat also für ein kristallinisches Adsorbens unter den einfachsten Bedingungen — daß nur ein Molekül des Gases jede Restvalenzstelle belegt — die Form

$$a = \frac{\alpha'\beta' p}{1 + \alpha'\beta' p}, \tag{8}$$

wo α' und β' neue Konstanten sind.

Langmuir hat Formel (8) geprüft, indem er die Adsorption verschiedener Gase (Methan u. a.) an Glimmer bei der Temperatur der flüssigen Luft und sehr kleinen Drucken (etwa zwischen 0,00015—0,01 cm/Quecksilber) maß. Die Formel stimmt gut, zum Teil besser als die gewöhnliche Adsorptionisotherme. Auch das steht im Einklang mit seiner Theorie, daß die auf Grund dieser Versuche berechnete Zahl der Restvalenzstellen N_0 kleiner war als die Gesamtzahl der Atome des festen Stoffes, die auf den qcm der Oberfläche kam.

Bei einem amorphen Adsorbens sind die Restvalenzstellen regellos auf der Oberfläche verteilt. Einem kleinen Oberflächenabschnitt $d\omega$ entspricht die adsorbierte Menge $d\mathfrak{a}$. Statt Gleichung (7) erhält man

$$d\mathfrak{a} = \frac{N_0}{N} \frac{\beta\mu\, d\omega}{1 + \beta\mu}$$

und

$$a = \frac{N_0}{N} \int_0^1 \frac{\beta \mu \, d\omega}{1 + \beta \mu}. \qquad (9)$$

Bei der Adsorption verschiedener Gase an Glas — unter ähnlichen Bedingungen, wie sie an Glimmer ausgeführt wurden —, bewährte sich eine dreikonstantige Formel

$$a = \beta_1 + \frac{\alpha_2 \beta_2 p}{1 + \alpha_2 p}.$$

Die *Langmuirsche* Theorie rechnet mit sehr mannigfaltigen Verhältnissen: Es können verschiedenartige Restvalenzstellen vorhanden sein, die von einem oder mehreren Molekülen besetzt werden, u. a. m. Man könnte fragen, wie sich nach ihr das vielfach so wenig spezifische Gehaben der Adsorption erklärt, wenn nicht dem entgegenzuhalten wäre, daß die Zahl der eingehender untersuchten Adsorbentien noch nicht groß ist.

Der Einfluß des Adsorbens auf die Gasadsorption.

Die Adsorbentien, die bisher so gut wie ausschließlich untersucht wurden, sind feste Schäume. Es ist also, wie schon erwähnt, gar nicht die äußerlich sichtbare Oberfläche, die meist als Adsorptionsfläche in Frage kommt, sondern vor allem eine innere Oberfläche, über deren Ausdehnung man sich mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln kein Bild machen kann. Deshalb ist es auch nicht gesagt, daß ein Zerpulvern des Adsorbens die adsorbierte Oberfläche vergrößert. Dies wäre nur dann der Fall, wenn Teilchen eines Adsorbens ohne innere Oberfläche aufgeteilt würden. Wenn aber nur schon vorhandene innere wirksame Oberfläche zu äußerer Oberfläche wird, so macht dies für die Adsorptionsoberfläche nichts aus. Das Zerpulvern kann aber die Adsorption benachteiligen, wenn z. B. durch Zerpressen gröberer Poren die Zudiffusion zu Teilen der inneren Oberfläche benachteiligt wird. Diese Überlegungen erklären, weshalb die Angaben über die Wirkung des Zerpulverns der Adsorbentien, namentlich der Kohle, bei Adsorptionsversuchen einigermaßen widerspruchsvoll sind. *de Saussure*[1]) und *Baerwald*[2]) erwähnen eine Verringerung der adsorbierten Menge durch das Pulvern. Letzterer schiebt es in einem Fall wohl mit Recht auf eine Diffusionsbehinderung. *Chappuis*[3]) fand bei Kokosnußkohle eine geringe Erhöhung, ebenso *Patrick*[4]) bei dem Zerpulvern eines Kieselsäuregels.

---

[1]) Loc. cit., S. 145.
[2]) Ann. d. Physik (4), **23**, 84 (1907).
[3]) Loc. cit., S. 145.
[4]) Loc. cit., S. 170.

Beim Vergleich verschiedener Adsorbentien ist zu beachten, daß die adsorbierte Menge a, die auf die Gewichtseinheit des Adsorbens bezogen ist, keinen rechten Vergleich gestattet. Sie umfaßt zwei Größen, die zu sondern sind: einmal das eigentliche spezifische Adsorptionsvermögen, d. h. die pro qcm adsorbierte Menge, dann zweitens die schon erwähnte spezifische Oberflächengröße, d. h. die Oberflächengröße pro Gramm Adsorbens. Da man zurzeit keine Möglichkeit hat, letztere zu messen, so ist jeder Vergleich zwischen zwei Adsorbentien insofern unsicher, als man nicht weiß: Unterscheiden sie sich bezüglich des spezifischen Adsorptionsvermögens — also bezüglich des Ausdrucks $\frac{d\sigma}{dp}$ in der *Gibbsschen* Adsorptionsgleichung — oder bezüglich der spezifischen Oberflächengröße.

Es ist deswegen keinesfalls notwendig, daß jeder feste Stoff, wenn genügend fein gepulvert, stark adsorbieren müsse: Das spezifische Adsorptionsvermögen kann trotz der großen Oberfläche gering sein.

Eine sehr allgemeine Erfahrung ist, daß ein Stoff in amorph festem Zustand reichlicher adsorbiert — das Adsorptionsvermögen auf 1 Gramm Adsorbens bezogen — als im kristallinischen. Ein gutes Beispiel hierfür ist der Fall der Adsorption des Antimonwasserstoffes durch Antimon; das amorph-feste schwarze Antimon adsorbiert das genannte Gas stärker, als wenn es kristallinisch geworden ist[1]). Es ist wohl recht wahrscheinlich, daß diese Erscheinung weniger auf einer Verringerung des spezifischen Adsorptionsvermögens beruht, als auf einer Verringerung der spezifischen Oberflächengröße. Selbst die feinsten kristallinischen Teile sind derber und gröber als die amorphen Teilchen; sie haben eine viel geringere innere Oberfläche.

Da bei der Adsorption durch das meist untersuchte Adsorbens, die Kohle, die Verdichtbarkeit der Gase gewöhnlich weitaus die spezifische Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Gas überwiegt, ist es nicht merkwürdig, daß auch bei der Adsorption durch verschiedene Adsorbentien der Einfluß der besonderen Eigenschaften des Adsorbens stark zurücktritt. Es läßt sich mit einer gewissen Annäherung sagen, daß vielfach die Gase unabhängig von der Natur des Adsorbens entsprechend ihrer Verdichtbarkeit adsorbiert werden; es gilt also eine Beziehung

$$\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)_A = \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)_B = \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)_C = \cdots,$$

---

[1]) *A. Stock, Gomolka* u. *Heynemann*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 532 (1907). Auch *Firth* [Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 294 (1914)] bemerkt, daß Kokosnußkohle Wasserstoff um so reichlicher adsorbiert, je amorpher sie ist.

wo A, B und C verschiedene Gase bedeuten und die Adsorptionswerte a als Maß für das Adsorptionsvermögen der Adsorbientien 1 und 2 genommen sind. Beispiele dieser Art finden sich bei *de Saussure*[1]) für die Adsorption von H_2, O_2, N_2, H_2S, NH_3 u. a. an Kohle, Asbest, Meerschaum, Hydrophan, Holzarten u. a., bei *Hempel* und *Vater*[2]) für die Adsorption von H_2 und N_2 an Kokosnußkohle, Kieselgur, Bimsstein, Platinmohr u. a.; auch bei der Adsorption durch Glaspulver ordnen sich die Gase nach ihrer Verdichtbarkeit[3]).

Natürlich ist dies nur eine häufig geltende Regel. Abweichungen müssen eintreten, sobald die spezifische Wirkung des Adsorbens deutlich ist, oder der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ sehr verschieden ist. Für das Adsorptionspotential ε_{max} muß nach Gleichung (7), S. 173, für die Adsorption verschiedener Gase an verschiedenen Adsorbentien eine derartige Regel strenger gelten.

Eine gute Adsorptionskohle wie die Kokosnußkohle adsorbiert Wasserstoff und Stickstoff bei + 20° rund 3—8mal so stark wie Kieselgur, Bimsstein, Platinmohr und andere Adsorbentien, bei der Temperatur der flüssigen Luft etwa 7—50 mal so stark[4]).

Welche Umstände für die Herstellung einer möglichst wirksamen Gasadsorptionskohle wichtig sind, ist noch nicht sicher bekannt. Jedenfalls kommt es sowohl auf eine große spezifische Oberflächengröße wie auf ein starkes spezifisches Adsorptionsvermögen an. Eine große spezifische Oberfläche scheint man namentlich dann zu erzielen, wenn man beim Verkohlen von organischen Gebilden, wie Holz, Fasern, Blut oder dgl., die Struktur möglichst zu erhalten sucht; d. h. man muß für ein recht mildes, vorsichtiges Verkohlen sorgen, damit nicht ursprünglich gesonderte Teilchen verschmelzen und die innere Oberfläche verkleinern. Das spezifische Adsorptionsvermögen dürfte wohl dadurch verringert werden, daß schwer flüchtige, teerartige organische Stoffe, die beim Verkohlen entstehen, vor allem wohl Humusstoffe u. dgl., die innere Oberfläche überziehen; sie setzen einmal, weil selbst adsorbiert, das Adsorptionsvermögen für andere Stoffe herab und schließen auch weite Teile der inneren Oberfläche von der Gasadsorption ab, weil sie Poren verschließen, die zu diesen Teilen führen. Das Erhitzen des Holzes muß so geführt werden, unter Umständen auch

1) Loc. cit., S. 145.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 724 (1912).
3) *Mülfarth*, Ann. d. Physik (4), **3**, 328 (1900).
4) *Hempel* u. *Vater*, loc. cit., unter 2).

durch Zusatz geeigneter anderer Stoffe, daß diese schwer flüchtigen Stoffe möglichst entfernt werden, sei es, daß man sie verflüchtigt, oder unter Kohleabscheidung zersetzt. Das Außiger Verfahren[1]), das im Kriege zur Herstellung der für die Atemeinsätze der Gasmasken benutzten Kohle verwendet wurde, und das in einem vorsichtigen Erhitzen des Holzes mit Zinkchloridlauge besteht, scheint beide Vorteile zu vereinigen: Gut erhaltene Oberfläche, die durch verhältnismäßig große Poren zugänglich ist, und eine weitgehende Zerstörung aller harzartigen Stoffe. Ähnlich wirkt die Behandlung des Holzes oder einer gewöhnlichen Holzkohle mit Chlor[2]), überhitztem Wasserdampf und anderen Reagentien. Es gelingt auch, durch Herauslösen dieser Stoffe mit organischen Lösungsmitteln die Adsorptionsfähigkeit zu erhöhen. Eine gut und rasch adsorbierende Adsorptionskohle für Gase muß also möglichst teerfrei sein. Das hat zur Folge daß sie glatt und schnell von Wasser benetzt wird, während die schlecht adsorbierenden teerhaltigen Kohlen zunehmend schlechter benetzt werden. Man kann dies gut unter dem Mikroskop beobachten: Ein Stückchen einer ohne besondere Sorgfalt hergestellten teerhaltigen Meilerkohle bleibt unbenetzt auf einem Wassertropfen liegen; ein Stückchen einer nach dem Außiger Verfahren bereiteten Kohle wird dagegen sofort benetzt. Die in ihr enthaltene Luft entweicht schnell in großen Blasen; ein Stückchen Kokosnußkohle wird auch gut benetzt, sie ist aber so viel feinporiger, daß die Luft in feinsten Bläschen erst im Laufe vieler Minuten völlig verdrängt wird. Eine Erhitzungstemperatur von etwa 600° scheint meist günstig zu sein[3]). So notwendig ein kurzdauerndes Erhitzen auf höhere Temperaturen unter Umständen ist, so nachteilig ist es anscheinend bei längerer Dauer; die Kohle sintert zu sehr und wird kristalliner[4]).

Die Adsorptionswärme.

Da die Adsorption mit steigender Temperatur abnimmt, so ist nach dem Grundsatz von *van 't Hoff* und *Le Chatelier* zu erwarten, daß sie mit einer Wärmeentwicklung vor sich geht. Dies ist der Fall. Schon *de Saussure* hat ein Steigen der Temperatur bei der Adsorption beobachtet, später

[1]) D. R. P. 290 656 vom 25. April 1914.

[2]) Siehe auch *Piutti* u. *Mogli*, Gazz. chim. ital. **40**, I, 569 (1910).

[3]) *Hempel* u. *Vater*, loc. cit., S. 179. Sie fanden übrigens, daß eine Tierkohle, die mit verdünntem Rinderblut vermengt und von neuem auf 600° erhitzt worden war, die Kokosnußkohle an Adsorptionsvermögen erheblich übertraf.

[4]) Dies war schon *Th. Graham* [Pogg. Ann. **19**, 139 (1830)] bekannt.

dann auch *E. Mitscherlich*[1]), *Favre*[2]), *Chappuis*[3]), *Bitter*[4]) u. a. Außer Kohle kamen als Adsorbentien vor allem Meerschaum, Asbest (*Chappuis*) und Fasern (*Bitter*) in Betracht. Quantitative Versuche haben *Favre, Chappuis, Dewar*[5]) und namentlich *Titoff*[6]) und *A. D. Lamb* und *Coolidge*[7]) angestellt. Die Mehrzahl dieser Messungen bezieht sich auf die integrale Adsorptionswärme, d. h., man geht von nicht ganz eindeutig gekennzeichneten Anfangsbedingungen aus — möglichst gasfreie Kohle und reines Gas — und läßt adsorbieren, bis der Atmosphärendruck erreicht ist. Diese Adsorptionswärme gleicht einer Lösungswärme.

Besser gekennzeichnet ist die differentiale Adsorptionswärme, die etwa einer Verdünnungswärme entspricht; es ist die Wärmemenge, die beim Übergang von einem Gleichgewichtszustand zwischen Adsorbens und Gas zu einem anderen Gleichgewichtszustand (mit anderem Gasdruck und anderer adsorbierter Menge) entwickelt wird.

Zweckmäßig unterscheidet man dabei folgende zwei Fälle: Die adsorbierte Menge sei bei den verschiedenen Drucken und Temperaturen so gut wie konstant, es ändere sich bloß der mit dieser gegebenen adsorbierten Menge im Gleichgewicht stehende Gasdruck. Diese isosterische Adsorptionswärme entspricht der Verdampfungswärme: Die eine Phase hat unveränderliche Zusammensetzung, in der anderen ändert sich der Druck. Man hat es mit ihr im Gebiet der mittleren und höheren Drucke zu tun, in denen sich die adsorbierte Menge nur wenig, der Druck verhältnismäßig stark ändert.

Im zweiten Fall soll der Druck bei variablem a und variabler Temperatur konstant sein, es ändere sich die adsorbierte Menge mit der Temperatur bei gegebenem Gasdruck. Diese isobarische Adsorptionswärme gleicht einer Reaktionswärme in einem kondensierten System: Die Zusammensetzung der einen Phase ändert sich, während der Druck in der anderen so gut wie konstant bleibt. Sie kommt am ehesten im Gebiet kleiner Drucke in Betracht. Dort kann, wie man aus der Adsorptionsisotherme erkennt, die adsorbierte Menge so stark ansteigen, daß der Druck dagegen als konstant angesehen werden kann.

---

[1]) Ann. d. chim. et d. phys. (3), **7**, 18 (1843).
[2]) Ebendort (5), **1**, 209 (1874).
[3]) Wied. Ann. **19**, 21 (1883).
[4]) Über die Erwärmung der Textilfasern in Gasen., Diss., Würzburg 1906.
[5]) Loc. cit., S. 145.
[6]) Loc. cit., S. 145.
[7]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1146 (1920) (Integrale Adsorptionswärme der Dämpfe verschiedener organischer Stoffe an Kohle).

Für die isosterische Adsorptionswärme gilt die gleiche Betrachtung, wie man sie bei der Ableitung der Gleichung von *Clapeyron* und *Clausius* durchführt; sie läßt sich aus den Temperaturkoeffizienten ζ und ξ der Adsorption berechnen. Man habe eine an einem Adsorbens adsorbierte Gasmenge solcher Größe, daß bei der Adsorption von weiterem Gas das a als unverändert gelten darf; mit diesem a stehe ein Druck p im Gleichgewicht. Bei einer um dT höheren Temperatur habe man dasselbe a, aber einen um dp größeren Druck. Für die für 1 ccm Gas und Atmosphärendruck definierte isosterische Adsorptionswärme q_a gilt ganz wie bei der Verdampfung

$$-q_a = \frac{RT^2}{22410}\,\frac{d\ln p}{dT}; \qquad (1)$$

nach Gleichung (10) auf S. 161 gilt für $\frac{d\ln p}{dT}$

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{n}{\lg e}(\zeta - \xi \lg p), \text{ die Formel}$$

die für konstantes a und variables p, also für die hier geltenden Bedingungen zutrifft. Setzt man den Ausdruck in die Gleichung ein, so erhält man

$$-q_a = \frac{nRT^2}{22410 \lg e}(\zeta - \xi \lg p). \qquad (2)$$

Diese Gleichung ist von *Titoff* geprüft worden. Er bestimmte ζ und ξ durch Messen der Adsorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen und maß daneben mit demselben Adsorbens (Kokosnußkohle) und denselben Gasen die Adsorptionswärme mit Hilfe des Eiskalorimeters, und zwar begnügte er sich nicht mit der integralen Adsorptionswärme, sondern

Tabelle 47.

Berechnung der Adsorptionswärme aus den Temperaturkoeffizienten der Adsorption. $t = 0^\circ$.

Gas	ζ [1])	ξ [1])	q_a (berech.)	q_c (beob.)
Stickstoff	0,01367	0,00297	0,173	0,203
Kohlendioxyd . . .	0,01420	0,00477	0,2894	0,2908
Ammoniak	0,02168	0,00987	0,3466	0,3539

[1]) *Titoff* hat nicht die ζ- und ξ-Werte zur Berechnung genommen, die sich aus dem Gesamtverlauf einer Adsorptionsisotherme ableiten, sondern diejenigen, die dem richtigen Druckbereich zugehören, d. h. dem Druckbereich, für den die Adsorptionswärme gemessen wurde.

bestimmte die differentiale, indem er von bekannten Anfangsdrucken ausging und bei bekannten endete. Tabelle 47 zeigt, daß die Gleichung (2) befriedigend bestätigt wird.

Gleichung (2) erlaubt noch verschiedene Folgerungen: Einmal geht aus ihr hervor, daß die Adsorptionswärme besonders groß ist bei niederen Drucken, also bei den ersten adsorbierten Mengen, und daß sie mit steigendem Druck abnimmt; denn für niedrige Drucke hat $\lg p$ große negative, also $(\zeta - \xi \lg p)$ große positive Werte. Wie deutlich noch bei verhältnismäßig hohen Drucken das q_a mit steigendem Druck abnimmt, geht aus folgender Messungsreihe von *Chappuis*[1]) hervor:

Tabelle 48.

Abhängigkeit der Adsorptionswärme vom Gleichgewichtsdruck.

Adsorption von NH_3 an Meerschaum. $t = 0°$.

p		a		q_a
vorher	nachher	vorher	nachher	
0	0	0	24,2	0,9164
0	0,5	24,2	48,3	0,5677
0,5	3,71	48,3	72,3	0,5074
2,93	21,50	72,3	95,3	0,4007
21,50	57,56	95,3	117	0,3402

Da ferner nach Tab. 43 ζ und ξ von Gas zu Gas nicht allzu verschieden sind, ergibt sich für verschiedene Gase nahezu die gleiche Adsorptionswärme, wenn man sie im gleichen Druckbereich und bei Temperaturen vergleicht, bei denen sie angenähert gleiches $\frac{1}{n}$ haben; Zusammenrücken der Werte bei übereinstimmenden Temperaturen. Vergleicht man die Gase umgekehrt bei einer gegebenen Temperatur, etwa 0°, so ergibt sich eine kleinere Adsorptionswärme für die schwach adsorbierbaren Gase, bei denen $\frac{1}{n}$ groß ist, größere Adsorptionswärme für die stark adsorbierbaren Gase, bei denen $\frac{1}{n}$ klein ist. Die Tab. 47 läßt dies erkennen; aus Tab. 36 und 44 kann man die wahrscheinlichen Werte von $\frac{1}{n}$ abschätzen. Bei Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes der betreffenden Gase wird $\frac{1}{n} = 1$ und $\xi = 0$. Die Adsorptionswärme nähert sich einem konstanten Grenzwert

[1]) Wied. Ann. **19**, 29 (1883).

$$q_a = \frac{R T^2 \zeta}{22410 \lg e}.$$

Gleichung (2) gilt nur in dem Druck- und Temperaturgebiet, in dem die $\lg a$ - $\lg p$-Geraden fächerförmig auseinanderstrahlen. Würde dieser Verlauf auch für höhere Drucke gelten, so müßten sich die Geraden schneiden, $\xi \lg p$ wäre größer als ζ, die Adsorptionswärme würde negativ. Dies scheint im allgemeinen nicht der Fall zu sein. Die $\lg a$-$\lg p$-Geraden krümmen sich vielmehr und nähern sich einer Sättigung; $\frac{1}{n}$ wird nahezu Null, ζ und ξ klein. Gleichung (2) läßt sich dann nicht mehr anwenden. Zu dieser Folgerung führen Messungen von *Hunter*[1]) und *E. W. R. Pfeiffer*[2]), die die Adsorption verschiedener Gase bis zu hohen Drucken (8 Atmosphären) und bei verschiedenen Temperaturen verfolgt haben.

Für die totale Adsorptionswärme ergibt sich die Gleichung

$$dq = \left(\frac{\partial q_a}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial q_p}{\partial a}\right) da,$$

in der sich das erste Glied auf die isosterische, das zweite Glied auf die isobarische Adsorptionswärme bezieht.

Nach der Theorie von *Polanyi*[3]) läßt sich die totale Adsorptionswärme mit dem Adsorptionspotential verknüpfen. Im kondensierten Gebiet (Fall 3, Fig. 25*d*) setzt sich die totale Adsorptionswärme, pro Mol gerechnet, q_M aus folgenden Summanden zusammen: Der molaren Kompressionswärme w_M des Gases bei der Kompression vom Gleichgewichtsdruck p_i auf den Sättigungsdruck p_s, der molaren Verdampfungswärme λ_M und dem Adsorptionspotential ε_i, das ja die Arbeit ist, um ein Mol der Flüssigkeit aus dem Außenraum in die Adsorptionsschicht zu bringen, also

$$q_M = \varepsilon_i + \lambda_M + w_M.$$

Die Übereinstimmung dieser Gleichung mit Messungen *Titoffs* an Kohlensäure ist genügend. Man erkennt aus dieser Formel, weshalb die Adsorptionswärme größer ist als die Verdampfungswärme des verflüssigten Gases.

Die Adsorption in Gemischen mehrerer Gase.

Umfassendere Untersuchungen über die Adsorption in Gemischen mehrerer Gase liegen nicht vor. Aber aus den vereinzelten Angaben von *Joulin*[4]),

[1]) Journ. Chem. Soc. **5**, 160 (1867); **6**, 186 (1868); **8**, 73 (1870); **9**, 769 (1871); **10**, 649 (1872).

[2]) Beibl. d. Ann. d. Physik 1884, S. 630.

[3]) Loc. cit., S. 165.

[4]) Loc. cit., S. 145.

Frl. *Homfray*[1]), *Bergter*[2]), *Hempel* und *Vater*[3]) u. a. kann man sich doch ein genügend deutliches Bild der Verhältnisse machen.

Von zwei Gasen in einem Gasgemisch werden alle beide adsorbiert, das in reinem Zustand stärker adsorbierbare wird auch im Gemisch erheblich stärker adsorbiert, alle beide aber schwächer, als wenn sie bei dem gleichen Partialdruck in reinem Zustande anwesend wären. Es tritt also eine Verdrängung eines Gases durch ein anderes an der Oberfläche ein. Man erhält dasselbe Gleichgewicht, ob man aus dem Gemisch adsorbieren läßt oder nachträglich zum ersten Gas das zweite hinzufügt. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, ist im allgemeinen kleiner als bei der Adsorption reiner Gase, scheint aber größer zu sein bei der unmittelbaren Adsorption aus einem Gemisch, als wenn ein adsorbiertes Gas nachträglich durch ein zweites verdrängt wird. Daß die Adsorption aus einem Gemisch langsamer erfolgt, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei einem reinen Gas anfangs die Gasmoleküle von außen in einen weitgehend gasfreien Raum an der Oberfläche hineindringen; bei einem Gemisch dagegen diffundieren die Moleküle des einen Gases stets in einen Raum hinein, der noch Moleküle des anderen enthält, vorausgesetzt, daß nicht beide Gase sehr stark adsorbiert werden. Das Adsorptionsgleichgewicht wird schnell — innerhalb Sekunden oder Minuten — erreicht, wenn ein stark adsorbierbares Gas, wie Chlor oder Ammoniak, mit einem wenig adsorbierbaren, wie Luft, gemischt ist. Das Verdrängen dürfte deshalb langsamer verlaufen, weil die Oberfläche und die Poren des Adsorbens unter Umständen mit einer verflüssigten Schicht des ersten Gases bedeckt sind, durch die das zweite hindurchdiffundieren muß, um zur Oberfläche zu gelangen[4]). Man kann weitgehend mit der Adsorptionsisotherme rechnen, zumal wenn das Gas, um das es sich handelt, in kleiner Menge vorhanden und stärker adsorbierbar ist.

Die Aufnahme der Emanation des Radiums und Thoriums im Gemisch mit Luft oder Stickstoff durch Kokosnußkohle[5]) ist als Beispiel einer Adsorption in einem Gasgemisch anzusehen und vollzieht sich so, wie man nach den Adsorptionsgesetzen erwarten müßte. Es steht im Einklang

[1]) Loc. cit., S. 145. [2]) Loc. cit., S. 148. [3]) Loc. cit., S. 179.

[4]) Die Hemmung ist vielleicht dann besonders stark, wenn das eine Gas ein gesättigter oder nahezu gesättigter Dampf ist; so wird nach *Mülfahrt* (loc. cit., S. 179) die Adsorption von CO_2 durch Glaspulver durch Feuchtigkeit sehr verlangsamt.

[5]) Siehe u. a. *R. W. Boyle*, Journ. Phys. Chem. **12**, 484 (1908); Phil. Mag. (6), **17**, 374 (1909); Le Radium **7**, 200 (1910); *Satterly*, Phil. Mag. (6), **20**, 778 (1910); *v. Hevesy*, Physik. Zeitschr. **12**, 1222 (1911); *Mohr*, Ann. d. Physik (4), **51**, 549 (1916).

mit der Theorie, daß bei den überaus kleinen Konzentrationen dieser radioaktiven Gase die Verteilung nach dem Gesetz von *Henry* erfolgt (siehe S. 171).

Drucker[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß die innere Reibung in einem Gasgemisch eng mit der Adsorption der Gase zusammenhängt. Die Reibungsfläche, die das sich bewegende Gas mit der an der Wand lagernden, ruhenden Gasschicht bildet, fällt wohl sicher in die Adsorptionsschicht hinein. Nun wird bei einem Gemisch zweier Gase das stärker adsorbierbare den wesentlichsten Anteil an der Adsorptionsschicht haben, auch dann, wenn im Gemisch das schwächer adsorbierbare merklich überwiegt. Man möchte danach erwarten, daß sich die innere Reibung auch im Gemisch zunächst nur wenig von der inneren Reibung des reinen, stärker adsorbierbaren Gases unterscheidet, und daß sich erst, wenn das schwächer adsorbierbare Gas stark zu überwiegen beginnt, die innere Reibung dem Wert nähert, den das schwächer adsorbierbare Gas in reinem Zustand zeigt. Es tritt also eine starke Abweichung von der Mischungsregel ein: Die Kurve der inneren Reibung η in ihrer Abhängigkeit vom Partialdruck p des einen Gases ist im allgemeinen keine gerade Linie, die die η-Werte der reinen Gase verbindet, sondern eine zur p-Achse stark konkave Kurve. Dies ist sogar bei zwei Edelgasen wie einem Gemisch von Argon und Helium der Fall, eben weil Argon weit stärker adsorbiert wird als Helium (siehe S. 163). Bei einem Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff dagegen, die bei höheren Drucken wahrscheinlich nur wenig verschieden adsorbiert werden, ist die η-p-Kurve nahezu eine Gerade; es gilt also die Mischungsregel, weil sich die Adsorptionsschicht bezüglich der Zusammensetzung nicht merklich vom freien Gasraum unterscheidet.

Über die Adsorption eines Gases durch mehr als ein Adsorbens liegen keine Erfahrungen vor. Wenn die Adsorbentien nicht aufeinander einwirken, sollte man erwarten, daß sich einfach ein Gleichgewicht einstellt, bei dem die an den Adsorbentien adsorbierten Mengen mit dem gleichen Druck im Gleichgewicht stehen. Auf dem Wettbewerb zweier Adsorbentien um ein Adsorptiv beruht nach *Valentiner*[2]) die zuerst von *Tammann*[3]) beschriebene Erscheinung, daß ein heißes Pulver, etwa ein eben erhitztes Kohlepulver, an einer kalten Glaswand haftet. Das infolge des Erhitzens gasfreie Pulver sucht der kalten Wand adsorbiertes Gas zu entziehen und wird mit dem Gas an der Wand festgehalten.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 289 (1918).

[2]) *Elster-Geitel*-Festschrift S. 284 (1915).

[3]) Ann. d. Phys. (4) **18** 856 (1905); siehe auch *W. Biltz*, ebendort **31**, 1050 (1910).

Die Adsorption und chemische Vorgänge.

Der Einfluß der Adsorption auf chemische Vorgänge kann sich unmittelbar und mittelbar äußern: unmittelbar dadurch, daß ein chemisches Gleichgewicht durch Adsorption verschoben wird; Fälle dieser Art sind mit Sicherheit noch nicht bekannt. Mittelbar spielt die Adsorption aber eine wichtige Rolle in der chemischen Kinetik der Gasreaktionen. Dürfte doch der entscheidende Einfluß der Gefäßwände bei diesen Reaktionen fast ausschließlich darauf zurückzuführen sein, daß durch Adsorption der Ausgangsstoffe oder Endprodukte die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflußt wird.

Die unmittelbare Verschiebung des Gleichgewichtes durch Adsorption läßt sich noch nicht eingehend behandeln; es fehlen ja allein schon genauere theoretische und experimentelle Erfahrungen über die Adsorption in einem Gemisch mehrerer Gase (vgl. S. 185), und diese bilden die Grundlage für die Behandlung dieser Frage. In welchem Sinn die Verschiebung stattfinden wird, ist aber unschwer vorauszusehen. Wie die Adsorption eines reinen Stoffes in der Richtung verläuft, daß die freie Oberflächenenergie möglichst klein wird, so ist zu erwarten, daß die Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes in dem Sinn erfolgt, daß die Bildung derjenigen Stoffe begünstigt wird, die mit steigendem Druck die Oberflächenspannung erniedrigen. Es wird also die Entstehung stark adsorbierbarer Stoffe begünstigt.

Weit mannigfaltiger und besser bekannt sind die mittelbaren Einwirkungen der Adsorption auf den zeitlichen Verlauf chemischer Reaktionen.

Auch hier sind vor allem zwei Fälle zu unterscheiden: Beim ersten Fall reagieren adsorbierte Stoffe an der Oberfläche des Adsorbens. Man mißt den zeitlichen Verlauf einer wahren chemischen Reaktion, die nicht von der Diffusion durch die Adsorptionsschicht hindurch gehemmt wird. Man hat eine ungehemmte Adsorptionskatalyse. Oder der zeitliche Verlauf, den man mißt, ist nicht der einer chemischen Reaktion, sondern der eines Diffusionsvorganges, und dieser vollzieht sich in einer Adsorptionsschicht. Dann hemmen adsorbierte Stoffe den Vorgang durch Beeinflussung der Diffusion. Man hat eine gehemmte Adsorptionskatalyse.

1. Ungehemmte Adsorptionskatalysen.

Einen besonders einfachen Fall von Adsorptionskatalysen hat man dann, wenn nur ein Ausgangsstoff vorhanden ist, der von allen bei der Reaktion auftretenden Stoffen am stärksten adsorbiert wird. Die Ad-

sorption verursacht eine Beschleunigung der Reaktion. Man hat bisher angenommen, daß die stark erhöhte Konzentration im Adsorptionsraum genügt, um diese beschleunigte Reaktion des Adsorptivs zu erklären, sei es, daß es, an sich labil, in erhöhter Konzentration viel rascher zerfällt, sei es, daß es aus dem gleichen Grunde mit dem Adsorbens schneller einen geschwinder zerfallenden Zwischenstoff bildet. Nach *Polanyi*[1]) genügt dieser Umstand zur Erklärung nicht. So schätzt er für die Knallgaskatalyse an Porzellanwänden bei 600° nach Versuchen von *Bodenstein*[2]) eine Beschleunigung der Reaktion an der Grenzfläche auf etwa das 10^8fache, verglichen mit der Reaktion im freien Gasraum. Aus den Adsorptionspotentialen ε_{max} für Wasserstoff und Sauerstoff (3000 und 4400 Kal., vgl. Tab. 46) berechnet sich dagegen eine relative Verdichtung am Adsorbens auf das 5- bzw. 12fache und damit eine Beschleunigung der Reaktion auf das $10^{2,5}$ fache, also viel weniger, als es der Beobachtung entspricht. *Polanyi* deutet daher diesen Adsorptionseinfluß anders. Auf Grund der Berechnungen von *J. J. van Laar*[3]) sind die *van der Waalsschen* a_A-Werte für die einzelnen Atome erheblich größer als die der Verbindungen, die Werte $\sqrt{a_A}$ meist fünf- bis zehnmal größer. Sollte Gleichung (7), S. 173 allgemein gelten, so würde daraus folgen, daß auch das Adsorptionspotential ε_{max} proportional größer ist; es läge also in einer Größenordnung von etwa 25 000 Kal. und mehr. Dies würde aber folgendes Verhalten bedingen: Die sonst so große negative Dissoziationswärme der Moleküle (wie H_2, O_2, N_2 u. a.) ist im Adsorptionsraum weit geringer, weil die höheren Adsorptionspotentiale der Atome einen erheblichen mit der Dissoziationswärme durchaus in Wettbewerb tretenden Wärmegewinn bedeuten. Der Adsorptionsraum ist also ein Raum stark erhöhter Dissoziation. Da die dort durch die Reaktion entstehenden neuen Moleküle dank ihres kleineren Adsorptionspotentials verhältnismäßig leicht aus dem Adsorptionsraum austreten können, so bedeutet dies, daß ihre Entstehung im Adsorptionsraum stark beschleunigt ist. Es ist die geringe Dissoziation der Moleküle ja eine wichtige Ursache ihres langsamen Reagierens.

Was nun die Kinetik derartiger ungehemmter Adsorptionskatalysen betrifft, so haben *Bodenstein* und *A. Stock*[4]) bei dem Zerfall des Antimonwasserstoffes ein Beispiel, das zu dieser Gruppe gehört, gefunden. Das

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 142 (1921).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 665 (1899).

[3]) Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **104**, 105, 126, 144 (1918).

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 570 (1907); ferner auch *A. Stock* u. *Guttmann*, ebendort **37**, 901 (1904); *A. Stock*, *Gomolka* u. *Heynemann*, ebendort **40**, 532 (1907).

hierbei entstehende fein verteilte Antimon wirkt katalytisch auf die Reaktion, und es tritt daher die bekannte S-förmige Kurve der Autokatalyse auf. Sie nehmen an, daß diese katalytische Wirkung des Antimons daher rührt, daß an ihm SbH_3 adsorbiert wird, und daß die Reaktion in der Oberflächenschicht infolge der erhöhten Konzentration schneller verläuft. Man kann die Versuchsbedingungen dadurch sehr vereinfachen, daß man von vornherein einen Überschuß an Sb anwendet. Dann darf man die durch den Zerfall hinzukommende Menge vernachlässigen, und die Oberflächengröße bleibt konstant. Für die an ihr adsorbierte Menge x gilt nach der Adsorptionsisotherme

$$x = \alpha p^{\frac{1}{n}}.$$

Nun soll sich nach den gemachten Voraussetzungen nur der adsorbierte SbH_3 zersetzen, nicht der im Gasraum vorhandene, und die zeitliche Abnahme dieser adsorbierten Menge $-\frac{dx}{dt}$ soll der jeweils adsorbierten Menge proportional sein. Es soll sich, verglichen mit dieser Zersetzung, das Adsorptionsgleichgewicht schnell einstellen, so daß die Adsorptionsisotherme stets gültig bleibt. Da ferner die am Manometer gemessene zeitliche Druckänderung $\frac{dp}{dt}$ der zersetzten Menge proportional ist — wenn man eine bestimmte Korrektur anbringt, die das starke Abweichen von den Gasgesetzen beim SbH_3 erforderlich macht (vgl. Anmerkung [1]) S. 190) —, so hat man die Gleichung

$$-\frac{dp}{dt} = k'x = k' \cdot \alpha p^{\frac{1}{n}} = k \cdot p^{\frac{1}{n}}. \qquad (1)$$

Integriert ist

$$k = \frac{1}{\left(1 - \frac{1}{n}\right)(t_2 - t_1)} \left[p_1^{1-\frac{1}{n}} - p_2^{1-\frac{1}{n}}\right]. \qquad (2)$$

Diese Gleichung ist tatsächlich erfüllt. In der nachfolgenden Tabelle finden sich Werte von k, die nach dieser Formel berechnet sind. Für $\frac{1}{n}$ wurde ein Wert 0,6 gewählt, wie man ihn dem SbH_3 seiner Verdichtbarkeit nach bei der Beobachtungstemperatur von 25° zuschreiben darf. Die Versuchsbedingungen waren derart, daß die Größe der Oberfläche so gut wie konstant blieb. Es steht im Einklang mit dem allgemein beobachteten Anstieg des Adsorptionsexponenten $\frac{1}{n}$ mit der Temperatur, daß nach einer weiteren Untersuchung von *A. Stock, Echeandia* und *Voigt* [1])

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 1309 (1908).

Tabelle 49.

Zerfall des SbH_3 an festem Antimon. $t = 25^0$.

t (in Minuten)	p[1]) (relative Werte)	k	t (in Minuten)	p[1]) (relative Werte)	k
0	1,000	—	14	0,359	0,064
1	0,940	0,062	15	0,327	0,057
2	0,884	0,059	16	0,295	0,064
3	0,830	0,060	17	0,266	0,062
4	0,779	0,058	18	0,238	0,064
5	0,731	0,057	19	0,212	0,064
6	0,683	0,059	20	0,189	0,060
7	0,637	0,059	21	0,166	0,065
8	0,592	0,060	22	0,144	0,067
9	0,549	0,061	23	0,123	0,069
10	0,509	0,058	24	0,108	0,056
11	0,467	0,065	25	0,093	0,059
12	0,428	0,062	26	0,080	0,057
13	0,392	0,062			

der Exponent $\frac{1}{n}$, den man in die Formel einführen muß, mit steigender Temperatur wächst. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist zwischen 15 und 35° nach *A. Stock, Gomolka* und *Heynemann*[2]) gleich 2, was mit der Annahme übereinstimmt, daß man es mit dem zeitlichen Verlauf eines chemischen Vorganges zu tun hat.

Auch der Zerfall des Arsen- und Phosphorwasserstoffes[3]) dürfte nach diesem Urbild vor sich gehen. Dem scheint zu widersprechen, daß diese Vorgänge nach Reaktionen erster Ordnung verlaufen. Aber diese Zerfallsreaktionen sind bei hohen Temperaturen, 300° und darüber, untersucht worden, bei denen sich der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ wohl sicher der 1 nähert (vgl. S. 164)[4]); die eben für den Zerfall des SbH_3 benutzte Gleichung (1) geht für $\frac{1}{n} = 1$ in eine Reaktionsgleichung erster Ordnung über. Im Einklang mit dieser Auffassung stehen die Tatsachen, daß die

[1]) Die Drucke sind nicht die unmittelbar beobachteten, sondern sind auf Grund der Gleichung von *van der Waals* um die Molekularattraktion korrigiert [siehe *A. Stock* u. *Guttmann*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 908 (1904)].

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 545 (1907).

[3]) *van 't Hoff*, Étud. d. dyn. chim. 1884, S. 83; *Cohen*, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 303 (1896); **25**, 483 (1898); *A. Stock, Echeandia* u. *Voigt*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 1319 (1908) [Arsenwasserstoff]; *Kooij*, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 155 (1893) [Phosphorwasserstoff].

[4]) Die kritische Temperatur des PH_3 beträgt 53°.

festen Reaktionsprodukte beschleunigend wirken, und daß die schwach adsorbierbaren Gase H_2 und N_2 auf den Zerfall des AsH_3 keinen Einfluß ausüben[1]). Beim Phosphorwasserstoff konnten *Trautz* und *Bhandarkar*[2]) nachweisen, daß oberhalb 672° die Reaktion als reine Gasreaktion verläuft mit einem Temperaturkoeffizienten von 1,8, während bei sinkender Temperatur unter rascher Abnahme des Temperaturkoeffizienten die Wandreaktion mehr und mehr überwiegt.

Diese Reaktionen sind insofern alle von ausgezeichneter Einfachheit, als die Reaktionsprodukte nur wenig stören: Die Vergrößerung der adsorbierenden Fläche durch die Bildung von festem *Sb*, *As* oder *P* kann vernachlässigt werden, wenn die Adsorptionsfläche von vornherein groß ist, und der Wasserstoff ist als schwach adsorbierbares Gas von geringem Einfluß.

Zu dieser Gruppe zählen *Bodenstein* und *Fink*[3]) wohl noch mit Recht die Zersetzung des Selenwasserstoffes an einer Oberfläche von Selen.

Sehr häufig ist ein zweiter Fall, daß das adsorbierte Gas mit dem Adsorbens selbst reagiert. Ein Beispiel dieser Art ist nach *Bodenstein* und *Karo*[4]) die Einwirkung von Sauerstoff auf flüssigen Schwefel. Streng genommen müßte man den Vorgang in einem früheren Abschnitt behandeln, in dem chemische Reaktionen an der Grenzfläche flüssig-gasförmig zu erörtern wären. Da aber der vorliegende Fall der einzige, näher untersuchte dieser Art ist, so mag er besser hier eingefügt werden. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist der Oberflächengröße des Schwefels und der ersten Potenz der O_2-Konzentration proportional. Der Temperaturkoeffizient des Vorganges ist groß (1,87 für 10° bei 252°). Dies läßt sich dahin deuten, daß der adsorbierte O_2 mit dem Schwefel an seiner Oberfläche reagiert; da die Temperatur verhältnismäßig hoch ist, die kritische Temperatur des O_2 tief liegt, so hat der Adsorptionsexponent den Wert 1, d. h. die adsorbierte Menge ist der O_2-Konzentration proportional.

Das gebildete SO_2 beeinflußt die Geschwindigkeit des Vorganges nicht. *Bodenstein* und *Karo* möchten dies damit erklären, daß nicht an der Reaktion unmittelbar beteiligte Stoffe wie im Gasraum so auch in der Oberflächenschicht einen dort sich abspielenden Vorgang nicht zu beeinflussen

---

[1]) *Cohen*, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 483 (1898).

[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **106**, 95 (1919). Bezüglich des Zusammenhangs zwischen Reaktion an der Wand und im freien Gasraum siehe *Trautz*, ebendort **104**, 189 u. f. (1918).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 46 (1907).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 30 (1911).

vermögen. Dies dürfte nicht zutreffend sein; denn wenn ein nicht beteiligter Stoff stark adsorbiert wird, so wird er einen weniger adsorbierbaren Stoff, der an der Oberfläche reagiert, notwendig verdrängen und dadurch dessen Konzentration herabsetzen. Wahrscheinlicher ist wohl folgende Erklärung: Der Schwefel hat von den drei in Betracht kommenden Stoffen die höchste kritische Temperatur und bei der Versuchstemperatur einen beträchtlichen Dampfdruck. Die Grenzschicht wird also auch an der Dampfseite überwiegend aus Schwefelmolekülen bestehen[1]). Bezüglich des SO_2 ist sie sozusagen nur eine verdünnte Lösung; eine Verdrängung des O_2 durch das SO_2 wird daher nur in geringem Maße statthaben.

Diesem Reaktionsbild entspricht nach *Bodenstein* und *Fink*[2]) die Bildung des Selenwasserstoffes an Selenoberflächen.

Ähnlich ist wahrscheinlich auch der zeitliche Verlauf der Wechselwirkung zwischen Kohle und an ihr adsorbiertem O_2, ein Vorgang, der in vieler Hinsicht bemerkenswert und wichtig ist. Die ausführlichsten Angaben hierüber verdankt man *Ch. B. Baker*[3]), aber schon *de Saussure*[4]) und später noch verschiedene andere Forscher haben beobachtet, daß die Aufnahme des O_2 durch Kohle keine einfache Adsorption ist. Von einer Tierkohle, die in der Kälte (bei $-15°$) feuchtes O_2 adsorbiert hatte und dann 7 Tage lang auf 100° erhitzt wurde, ließ sich nach *Baker* quantitativ Kohlensäure abpumpen. Waren aber Kohle und Sauerstoff sorgfältig getrocknet worden, so erhielt man unter den gleichen Versuchsbedingungen bei 100° kein Gas; erst bei mehrstündiger Erhitzung auf 450° entwickelte sich weit überwiegend CO neben etwas CO_2. Es hat also den Anschein, als ob zunächst Kohlenstoff und Sauerstoff unmittelbar Kohlenoxyd geben, das mit Wasser als Katalysator nach den bekannten Erfahrungen von *Dixon*[5]) mit Sauerstoff zu CO_2 oxydiert wird. Da nach *Heinr. Wieland*[6]) bei dieser Katalyse durch H_2O Ameisensäure als Zwischenstoff auftritt, möchte man sie auch bei der Wechselwirkung von feuchtem Sauerstoff mit Kohle suchen.

Für die Theorie der Entflammung frisch hergestellter Holzkohle[7]), namentlich aber für die der Kohlenstaubexplosionen, ist die Adsorption

[1]) Dies entspricht einer zuerst von *Reichinstein* (vgl. S. 194) vertretenen Auffassung.

[2]) Loc. cit., S. 191.

[3]) Journ. Chem. Soc. **51**, 249 (1887).

[4]) Loc. cit., S. 145; von neueren Arbeiten siehe z. B. *Lowry* u. *Hulett*, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1408 (1920).

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2426 (1905).

[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 679 (1912).

[7]) Siehe z. B. *Hargreaves*, Journ. Chem. Soc. **27**, 420 (1874).

von Sauerstoff durch Kohle und die chemische Wechselwirkung zwischen beiden sicher wichtig. Hierbei spielt nach *L. Wöhler*[1]) die Gegenwart von Eisenoxyd eine Rolle: eine eisenoxydhaltige Kohle explodiert bisweilen bei der Adsorption von Sauerstoff bei niedriger Temperatur, eine eisenoxydfreie nicht.

Die Wechselwirkung von Kohle und Sauerstoff ist auch bei verschiedenen Angaben in der Literatur nicht ausreichend berücksichtigt worden. So erscheint es fraglich, ob es sich wirklich um Unterschiede der Adsorbierbarkeit allein handelt, wenn *Bergter*[2]) bei niedrigem Druck (0,05—0,5 cm-Quecksilber) findet, daß O_2 um ein Vielfaches stärker adsorbiert wird als N_2, während sie bei höheren Drucken ziemlich gleich stark adsorbiert werden[3]). Bei höherem Druck hätte also die adsorbierte Luft die gleiche Zusammensetzung im Außenraum wie in der Adsorptionsschicht, bei niedrigem wäre in der letzteren weit mehr O_2 enthalten. Die Angabe *Dewars*[4]), daß bei — 190° an Kohle adsorbierte Luft 56% Sauerstoff enthält, könnte bei verschieden starker Adsorbierbarkeit von O_2 und N_2 zutreffend sein, falls bei dieser Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen O_2 und Kohle genügend verringert ist.

Häufig und allgemein wichtig sind Vorgänge, bei denen zwei adsorbierte Stoffe an der Oberfläche des Adsorbens reagieren. Ein gut geprägter Fall dieser Art ist noch nicht in seinem zeitlichen Verlauf verfolgt worden, so daß sich bei den nachfolgenden Beispielen nicht sagen läßt, wieweit sie wirklich zu dieser Gruppe gehören, und wieweit nicht etwa Ausgangsstoffe oder Endprodukte den Vorgang hemmen. Es seien folgende Fälle erwähnt:

Leitet man H_2 über eine Kohle, die Cl_2 adsorbiert enthält, so entwickelt sich reichlich HCl[5]);

Cl_2, an feuchter Kohle adsorbiert, wird zu HCl hydrolysiert[6]); der entstehende O_2 vereinigt sich nach dem eben Ausgeführten wohl rasch mit der Kohle zu CO_2;

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **31**, 192 (1918). [2]) Loc. cit., S. 148.

[3]) Auch die merkwürdige Angabe *Bergters*, Stickstoff würde im Gemisch mit Sauerstoff stärker adsorbiert als allein, muß unter diesen Umständen mit Vorsicht betrachtet werden. Ob sich nicht etwa infolge einer Adsorptionsreaktion stärker adsorbierbare Stickoxyde bilden?

[4]) Proc. Roy. Soc. London **74**, 126 (1904).

[5]) Dabei wird durch das entstehende HCl viel Cl_2 von der Kohle verdrängt; dies hat zur Folge, daß eine Abkühlung eintritt, weil die Verdrängungs- und Verdampfungswärme des Cl_2 die anderen Adsorptions- und Reaktionswärmen überwiegt [*M. Berthelot* u. *Guntz*, Compt. rend. **99**, 7 (1884)].

[6]) *Melsens*, Ann. d. chim. et d. phys. (5), **3**, 522 (1874).

Phosgen wird gleichfalls bei der Adsorption an Kohle bei Anwesenheit von Wasser zu HCl und CO_2 zersetzt;

die Bildung von Phosgen aus CO und Cl_2 beim Überleiten über Kohle[1]) ist ein technisches Verfahren zur Gewinnung dieses Stoffes;

die Bildung von Sulfurylchlorid aus SO_2 und Cl_2 und der Zerfall vollzieht sich an Kohle[2]);

Schwefelwasserstoff wird mit Sauerstoff zu Schwefel und Wasser oxydiert bei Verwendung von Raseneisenerz, Lamingscher Masse, Kohle u. a. als Katalysatoren.

Bei dieser Gruppe von Vorgängen wird die Geschwindigkeit jedenfalls von der Konzentration der beiden adsorbierten Stoffe an der Grenzfläche abhängen. Da nun der eine Stoff den anderen verdrängt, so ergibt sich daraus die bemerkenswerte Folge, daß die Geschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration (bzw. adsorbierten Menge) je des einen Stoffes durch ein Maximum geht. Ist Stoff B zunächst in überwiegender Menge an der Oberfläche vorhanden — wobei es nicht bloß auf den Druck im Gasraum, sondern natürlich auch auf die Adsorbierbarkeit ankommt —, so wächst die Geschwindigkeit vor allem mit wachsender adsorbierter Menge des Stoffes A; die dadurch bedingte Verdrängung des Stoffes B ist so klein, daß sie zunächst zu vernachlässigen ist. Sobald aber A an der Grenzfläche Werte annimmt, die eine erhebliche Verdrängung von B bedingen, muß die Geschwindigkeit schließlich abnehmen, weil B an der Grenzfläche in immer kleineren Mengen vorhanden ist. Bei einem bestimmten Mengenverhältnis von A und B wird die Geschwindigkeit ein Maximum haben. Qualitativ hat man ein solches Verhalten bei der Hydrolyse von Phosgen an feuchter Kohle beobachtet; ihre Geschwindigkeit wächst zunächst mit wachsender Feuchtigkeit der Kohle, hat ein flaches Maximum, wenn der Wassergehalt 15—30% beträgt, und nimmt über 35% Wassergehalt kleine Werte an.

Diese wichtige Folgerung aus der Verdrängung bei der Adsorption mehrerer Stoffe wurde zuerst sehr entschieden von *Reichinstein*[3]) gezogen, wenn auch in einer starren, unbedingten Form als sogenanntes »Verdrängungsprinzip«. Er nimmt an, daß bei gegebener Oberflächengröße die Zahl der adsorbierten Moleküle aller vorhandenen Stoffe unabhängig von der Konzentration im Außenraum konstant ist, also

$$x + y + z = \mathfrak{h}. \qquad (3)$$

[1]) *Paternò*, Gazz. chim. ital. **5**, 233 (1875).

[2]) *Trautz*, Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 329 (1915).

[3]) Die Eigenschaften des Adsorptionsvolumens. Zürich u. Leipzig, Gebr. Leemann u. Co., 1916. S. 40 u. f.

Hier sind x, y, z die adsorbierten Mengen, $\mathfrak{h}$ eine Konstante. Er nimmt ferner an, was wohl durchaus richtig ist, daß sich die Molekeln des Adsorbens an dem Aufbau der Adsorptionsschicht beteiligen; es soll sich also x auf die adsorbierte Menge Adsorbens beziehen. Diese Annahme ist dann namentlich wichtig, wenn das Adsorbens einen erheblichen Dampfdruck hat. Irgendwie streng wird die erste Annahme nie gelten, allein schon, weil die Kompressibilitäten der Stoffe verschieden sind. In gewisser Annäherung dürfte sie aber vielfach zutreffen, ganz besonders, wenn man es mit monomolekularen Adsorptionsschichten zu tun hat. Bei der Adsorption in der Lösung mehrerer Stoffe stellt sich in der Tat heraus (vgl. S. 271), daß bei zwei Stoffen die im ganzen adsorbierte Menge ungefähr die gleiche ist, wie wenn der stärker adsorbierbare Stoff allein adsorbiert wird; in den betreffenden Fällen kann man mit einigem Recht die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels in der Adsorptionsschicht als gleich groß ansehen.

Reichinstein erklärt vielleicht mit Recht auf Grund dieser Theorie die Erscheinungen, bei denen ein Maximum einer Wirkung auftritt, wenn die Konzentration des einen adsorbierten Stoffes zunimmt: so z. B. das bekannte Maximum der Geschwindigkeit bei der Oxydation des Phosphors durch Sauerstoff und damit verbunden seines Leuchtens in einer O_2-Atmosphäre. Die Reaktion soll sich merklich nur in der Adsorptionsschicht abspielen. Die Geschwindigkeit der Oxydation $\mathfrak{v}$ sei (bei konstanter Oberflächengröße des Phosphors) proportional den adsorbierten Mengen x und y; hier ist x die Menge des Phosphors, y die des Sauerstoffes in der Adsorptionsschicht. Also

$$\mathfrak{v} = kx \cdot y,$$

wo k eine Konstante bedeutet. Nun soll nach Gleichung (3)

$$x + y = \mathfrak{h}$$

sein, also

$$\mathfrak{v} = kx(\mathfrak{h} - x)$$

eine Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung, die zu einem Maximum der Geschwindigkeit für

$$x = \frac{\mathfrak{h}}{2}$$

führt.

Von Gasreaktionen, die *Reichinstein* auf Grund dieser Theorie deutet, seien noch die weiteren angeführt: Das von *Ewan*[1]) beobachtete Maximum

[1]) *Ewan*, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 315 (1895).

der Geschwindigkeit bei der Oxydation von Aldehyd durch Sauerstoff; ein Gemisch von Phosphorwasserstoff und Sauerstoff[1]) explodiert beim Ausdehnen, ebenso ein Gemisch von Siliciumwasserstoff und Sauerstoff[2]); in Glasgefäßen sinkt die Entzündungstemperatur des Knallgases von 620° auf 540° bei einer Druckabnahme von 76 auf 36 cm/Quecksilber[3]) u. a. m. In allen diesen Fällen ist die Gefäßwand als das Adsorbens anzusehen. Da es sich bei ihnen stets um zwei Gase handelt, von denen das eine — Sauerstoff bzw. beim Knallgas Wasserstoff — einen erheblich niedrigeren kritischen Punkt hat als das andere, so wird sich beim Verschieben des Druckes das Verhältnis der adsorbierten Menge verschieben, und man kann wohl zu Werten dieses Verhältnisses gelangen, bei denen die Geschwindigkeit der Reaktion im Adsorptionsraum größer ist als bei den erst vorhandenen höheren Drucken.

2. Gehemmte Adsorptionskatalysen.

Recht verwickelt und mannigfaltig liegen die Verhältnisse bei den gehemmten Adsorptionskatalysen. Es handelt sich dabei vielfach um die Diffusion eines der reagierenden Gase durch eine Schicht hindurch, die dem Adsorbens anliegt. Für derartige Vorgänge gelten die von *Nernst*[4]) und *Brunner*[5]) allgemein entwickelten Grundsätze, die schon früher *Stefan*[6]) und *Noyes* und *Whitney*[7]) zur Erklärung der Geschwindigkeit chemischer Vorgänge angewandt hatten. Setzt sich ein Vorgang aus mehreren aufeinander folgenden zusammen, so hängt die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges von der des langsamsten Einzelvorgangs ab. Da die Diffusion verhältnismäßig langsam verläuft, ist es oft möglich, daß ein Diffusionsvorgang der langsamste ist, der mit seiner Geschwindigkeit dann den Gesamtvorgang beherrscht. So verläuft z. B. nach *Stefan* die Geschwindigkeit des Verdampfens einer Flüssigkeit folgendermaßen: Unmittelbar an der Oberfläche der Flüssigkeit tritt sehr rasch eine Sättigung mit Dampf ein. Wird in einem Abstand δ von der Oberfläche künstlich (etwa durch einen darüber blasenden Luftstrom) ein niedrigerer Dampfdruck aufrechterhalten, so hängt die Geschwindigkeit des Ver-

---

[1]) *van de Stadt*, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 322 (1893).
[2]) *C. Friedel* u. *Ladenburg*, Lieb. Ann. **143**, 118 (1867).
[3]) *A. Mitscherlich*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 399 (1893).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 52 (1904).
[5]) Ebendort **47**, 56 (1904).
[6]) Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. in Wien **68**, II, 385 (1873); **98**, II, 1418 (1889); Wied. Ann. **41**, 723 (1890).
[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 689 (1897).

dampfens der Flüssigkeit nur von der Geschwindigkeit ab, mit der der Dampf durch die Schichtdichte δ hindurchdiffundiert. Nach der Theorie der Diffusion ist demnach die Verdampfungsgeschwindigkeit v proportional der Diffusionskonstanten D, der Oberflächengröße ω der Flüssigkeit und dem Druckgefälle $\frac{dp}{dx}$; für letzteren kann man den Differenzenquotienten $\frac{p_s - p}{\delta}$ einsetzen, wo p_s der Druck des gesättigten Dampfes ist, und hat also

$$v = \frac{D \cdot \omega \, (p_s - p)}{\delta}. \tag{4}$$

Bei der gehemmten Adsorptionskatalyse sind die Bedingungen dadurch noch mannigfaltiger, dass die Diffusionsschicht eine Adsorptionsschicht ist, und es möglicherweise auf die Diffusion von mehr als einem Gase ankommt. Es soll deshalb die von *Bodenstein* und *Fink*[1]) sorgfältig untersuchte Katalyse der Reaktion

$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$$

an Platinoberflächen eingehend besprochen werden.

Von den drei in dieser Reaktionsgleichung auftretenden Stoffen hat SO_3 die weitaus höchste kritische Temperatur. Es wird also bei den in Frage kommenden hohen Temperaturen auch am stärksten adsorbiert und bildet demgemäß an der Oberfläche des Adsorbens eine Adsorptionsschicht, die mit dem Fortschreiten der Reaktion zunehmend größer wird; sie enthält mehr SO_3, ist also dicker und dichter. Wenn nun SO_2 und O_2 nur an der Oberfläche des Platins merkbar rasch sich verbinden, so wird die SO_3-Schicht hemmend wirken, da die Ausgangsstoffe durch sie hindurchdiffundieren müssen. Die beobachtete Geschwindigkeit des Vorganges setzt sich also aus der reinen chemischen Geschwindigkeit an der Oberfläche und der Diffusionsgeschwindigkeit zusammen. Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion an der Oberfläche ist nun in diesem Falle sehr groß; ob es sich dabei um eine Adsorptionsreaktion handelt, oder um die Bildung eines Zwischenstoffes mit dem Platin, steht noch dahin, wenn auch die erste Annahme wahrscheinlicher ist (vgl. S. 202). Der langsame Vorgang der Diffusion beherrscht also den zeitlichen Verlauf, nur daß im Gegensatz zu den einfachen von *Nernst* und *Brunner*[2]) u. a. erörterten Fällen der Diffusionsweg infolge der Adsorption variabel ist.

Es wird also nur die Diffusionsgeschwindigkeit durch die variable Schicht gemessen. Sowohl O_2 wie SO_2 diffundiert; da ersterer schneller diffun-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 1 (1907); ferner *Fink*, Die Kinetik der Kontaktschwefelsäure. Diss., Leipzig, 1907.

[2]) Loc. cit. S. 196.

diert, so wird er, solange beide Gase in äquivalenter Menge oder er im Überschuß vorhanden ist, auch an der Oberfläche des Adsorbens im Überschuß vorhanden sein. Die Nachdiffusion des SO_2 wird die Geschwindigkeit allein bedingen. Es ist also nach dem Diffusionsgesetz

$$\frac{d(2SO_3)}{dt} = \varkappa \frac{D_{SO_2}}{\delta} \{L_{SO_2}(2SO_2)_g - 2SO_2)_\omega\}^1). \tag{5}$$

Hier bedeuten die eingeklammerten Größen immer Konzentrationen; $(2\ SO_2)_g$ ist die im Gasraum, $(2\ SO_2)_\omega$ die an der Oberfläche, L_{SO_2} ist die Löslichkeit des SO_2 in der Schicht. Folglich bezeichnet

$$[L_{SO_2} \cdot (2SO_2)_g - (2SO_2)_\omega]$$

den Konzentrationsabfall; D_{SO_2} ist der Diffusionskoeffizient des SO_2, δ die variable Schichthöhe und $\varkappa$ eine Konstante.

Die Dicke δ wächst mit steigender Konzentration des SO_3 in der Gasphase. Es ist, wie gesagt, sowohl möglich, daß die Schicht dicker wie dichter wird. Aber auch im letzteren Fall wird wahrscheinlich proportional der zunehmenden Dichte eine Verzögerung der Diffusion eintreten, man kann sich also einfacher mit einer zunehmenden Dicke begnügen. Die adsorbierte Menge ist gleich dem Volumen der Schicht $\omega \cdot \delta$ mal ihrer Dichte ϱ, und für diese Menge gilt die Adsorptionsisotherme; also

$$\omega \cdot \delta \cdot \varrho = \alpha' (2SO_3)^{\frac{1}{n}},$$

folglich ist

$$\delta = \frac{\alpha'}{\omega \cdot \varrho} (2SO_3)^{\frac{1}{n}} = \alpha (2SO_3)^{\frac{1}{n}}. \tag{6}$$

Setzt man dies in Gleichung (5) ein, bedenkt ferner, daß wegen der raschen Reaktion an der Oberfläche $(2\ SO_2)_\omega = 0$ ist und vereinigt alle Konstanten zu einer einzigen k_y, so ergibt sich

$$\frac{d(2SO_3)}{dt} = k_y \frac{(2SO_2)_g}{(2SO_3)^{\frac{1}{n}}},$$

oder, die gebildete SO_3-Menge mit x und die Anfangskonzentration des $(2\ SO_2)$ mit y bezeichnet,

$$\frac{dx}{dt} = k_y \frac{(y-x)}{x^{\frac{1}{n}}}. \tag{7}$$

---

1) Es ist die Bildungsgeschwindigkeit des SO_3 nicht der Diffusionsgeschwindigkeit gleich gesetzt, sondern ihr nur proportional genommen, weil die Diffusion durch eine sich bewegende Schicht geschieht; die SO_3-Schicht wächst ja durch die Reaktion von der Oberfläche in den Gasraum hinein der Diffusionsrichtung entgegengesetzt.

Setzt man für den Adsorptionsexponenten $\frac{1}{n}$ den Wert von $\frac{1}{2}$ ein[1]), so ergibt die Integration

$$k_y = \frac{1}{t}\left\{ y^{\frac{1}{2}} \ln \frac{y^{\frac{1}{2}} + x^{\frac{1}{2}}}{y^{\frac{1}{2}} - x^{\frac{1}{2}}} - 2x^{\frac{1}{2}} \right\}. \qquad (8)$$

Die nachfolgende Tabelle aus den *Finkschen* Versuchen zeigt einmal, daß die Formel überhaupt gültig ist, und ferner, daß ein Überschuß von Sauerstoff die Reaktionsgeschwindigkeit der Voraussetzung gemäß nicht beeinflußt. Als Adsorbens diente ein Platindrahtnetz von rund 6400 qcm Oberfläche.

Tabelle 50.

Adsorptionskatalyse der SO_3-Bildung mit O_2 im Überschuß. t = 248°.

$2\,SO_2$ = 129,6 mm Quecksilber
O_2 = 129,6 » »

t (in Minuten)	x (mm Quecksilber)	k_y
5	31,2	0,212
10	48,1	0,223
15	58,6	0,217
20	68,4	0,221
25	76,1	0,222
30	82,4	0,223
35	87,2	0,219
40	91,4	0,216
50	99,2	0,217
60	104,8	0,216
		im Mittel 0,219

$2\,SO_2$ = 123,0 mm Quecksilber
O_2 = 492,0 » »

t	x	k_y
5	29,5	0,204
10	44,9	0,212
15	56,5	0,218
20	65,6	0,221
25	73,5	0,226
30	79,6	0,238
35	85,9	0,236
40	90,7	0,238
		im Mittel 0,222

Wenn Schwefeldioxyd im Überschuß ist, so wird es infolge des größeren Gefälles rascher zur Oberfläche diffundieren als der Sauerstoff. Solange der Überschuß nur klein ist, wird dort infolge der größeren Diffusionskonstante des O_2 ein Vorrat an diesem auf der Platinoberfläche vorhanden sein. Bei einem bestimmten Überschuß werden beide Gase gleich schnell an die Oberfläche gelangen. Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit gleich der Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Gase. Steigt die Kon-

[1]) Dies ist berechtigt: Die Versuchstemperatur war meist 248°, die kritische Temperatur des SO_3 beträgt nach *Schenck* [Lieb. Ann. **316**, 1 (1901)] 216°. Nach *Titoff* hat der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ für CO_2 in einem Druckbereich, wie er hier in Frage kommt, bei 30°, also bei der kritischen Temperatur, den Wert 0,55.

zentration des SO_2 im Gasraum noch weiter, so vertauschen O_2 und SO_2 ihre Rollen: Letzteres ist an der Oberfläche im Überschuß vorhanden, und die Reaktionsgeschwindigkeit hängt in genau der gleichen Weise von der Diffusionsgeschwindigkeit des O_2 ab wie vorher von der des SO_2. Es gilt also die Gleichung

$$\frac{d(2SO_3)}{dt} = k_z \frac{(O_2)_g}{(2SO_3)^{\frac{1}{n}}}$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = k_z \frac{(z-x)}{x^{\frac{1}{2}}}, \qquad (9)$$

wo z der Anfangsdruck des O_2 ist. In der Tat gelten die nach Gleichung (8) berechneten Konstanten für größere SO_2-Überschüsse nicht, wohl aber die nach der Gleichung

$$k_z = \frac{1}{t}\left\{ z^{\frac{1}{2}} \ln \frac{z^{\frac{1}{2}} + x^{\frac{1}{2}}}{z^{\frac{1}{2}} - x^{\frac{1}{2}}} - 2x^{\frac{1}{2}} \right\} \qquad (10)$$

berechneten, die in der folgenden Tabelle aufgeführt sind.

Tabelle 51.

Adsorptionskatalyse der SO_3-Bildung mit SO_2 im Überschuß. t = 248°.

$2SO_2$ = 219,7 mm Quecksilber
O_2 = 107,8 » »

t (in Minuten)	x (mm Quecksilber)	k_y	k_z
2	21,7	0,165	0,350
5	36,0	0,146	0,336
10	51,5	0,132	0,329
15	63,5	0,125	0,340
20	72,1	0,117	0,343
25	78,5	0,109	0,343
30	83,3	0,101	0,340
35	87,0	0,094	0,334
40	89,1	0,086	0,317
45	93,4	0,084	0,338
50	96,1	0,079	0,342

Ja, es läßt sich auf Grund der entwickelten Theorie voraussagen, bei welchem Verhältnis der Konzentrationen von SO_2 und O_2 die Formel (8) zu gelten aufhört und die Formel (10) einzuführen ist. Es ist dies offenbar dann der Fall, wenn O_2 und SO_2 gleich schnell an die Oberfläche gelangen. Dann ist aber

$$\frac{dx}{dt} = k_y \frac{y-x}{\frac{1}{x^2}} = k_z \frac{z-x}{\frac{1}{x^2}};$$

es muß also

$$\frac{y-x}{z-x} = \frac{k_z}{k_y}$$

sein. $\frac{k_z}{k_y}$ ergab sich (aus mehreren Versuchsreihen) zu 1,56. Um zu erkennen, bei welchem Konzentrationsverhältnis Formel (8) zu gelten aufhört, sei eine Versuchsreihe *Finks* angeführt, bei der der SO_2-Überschuß zunächst gering ist und sich das Konzentrationsverhältnis während des Versuchs über das kritische Gebiet hinbewegt. Um eine Änderung der Konstanten schärfer erkennen zu können, sind diese von Minute zu Minute berechnet.

Tabelle 52.

Adsorptionskatalyse der SO_3-Bildung bei kleinem SO_2-Überschuß. t = 248°).

$2\,SO_2$ = 328,5 mm Quecksilber
O_2 = 298,7 » »

t (in Minuten)	x	k_y	$\frac{y-x}{z-x}$	k_z
10	92,0	0,218	1,14	0,244
20	132,9	0,201	1,18	0,235
30	165,9	0,227	1,22	0,271
40	190,8	0,221	1,27	0,276
50	209,9	0,213	1,33	0,278
60	225,6	0,209	1,41	0,286
70	239,2	0,213*	1,50*	0,309
80	250,4	0,211*	1,62*	0,327
90	259,1	0,198	1,75	0,326
100	266,6	0,184	1,93	0,346
110	272,3	0,156	2,13	0,315

Man sieht, wie tatsächlich von der mit * bezeichneten Stelle an, wo der Quotient $\frac{y-x}{z-x}$ = 1,50 bzw. 1,62 ist, die ausgesprochene und dauernde Abnahme der k_y-Werte statthat.

Auch der Einfluß fremder Gase und der Temperaturkoeffizient — 1,36 im Gebiet von 186 bis 247° — passen in den Rahmen dieser Erklärung hinein. *Bodenstein* und *Fink* betonen aber mit Recht, daß der Temperaturkoeffizient bei einer derartigen Reaktion wie der eben besprochenen schlechterdings keinen Schluß erlaubt, ob es sich um einen Diffusionsvorgang handelt oder nicht. Denn in der Gleichung (5) ist nicht nur der Diffusions-

koeffizient D temperaturabhängig, sondern auch δ — weil ja α' in Gleichung (6) temperaturempfindlich ist — und L_{SO_2}. Es ist somit durchaus möglich, daß ein großer Temperaturkoeffizient beobachtet wird, wenn sich eine von diesen anderen Größen — man wird vor allem an das L denken — stark mit der Temperatur ändert.

Es läßt sich noch fragen: Wirkt die Oberfläche der Katalysatoren bei dieser Reaktion, weil die Ausgangsstoffe O_2 und SO_2 an der Grenzfläche adsorbiert sind, oder handelt es sich um die Bildung von Zwischenstoffen? Zunächst lassen sich die Versuche von *Küster*[1]) und *Berl*[2]), die mit Vanadinpentoxyd bzw. Arsenpentoxyd ausgeführt wurden, durchaus in der gleichen Weise berechnen wie die Versuche an Platin. Eine eingehende Prüfung der erwähnten Frage wurde von *L.* und *P. Wöhler* und *W. Plüddemann*[3]) unternommen; es wurden dabei recht verschiedene Katalysatoren berücksichtigt, sowohl solche, bei denen Zwischenreaktionen wahrscheinlich sind (Fe_2O_3, Cr_2O_3 u. a.), wie solche, bei denen sie so gut wie ausgeschlossen sind (Al_2O_3, SiO_2 u. a.). Sie verhielten sich alle so ähnlich, daß man mit *Bodenstein* und *Fink* die rasche Reaktion von SO_2 und O_2 an der Katalysatoroberfläche als eine Adsorptionskatalyse ansehen möchte.

Zu dieser Gruppe von Adsorptionskatalysen gehört nach *Bodenstein* und *Fink*[4]) die Knallgaskatalyse an Platin bei mittleren und niederen Temperaturen[5]). Bei ihr ist wiederum die Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Potenz der Konzentration des im Überschuß befindlichen Gases proportional; nur ist hier dank der besonderen Versuchsanordnung die Dicke der adsorbierten Schicht während des Reaktionsverlaufes konstant.

Weiter kann man nach denselben Forschern zu dieser Gruppe zählen die Spaltung des CO in CO_2 und C an Nickel- und Kobaltoberflächen[6]) und die Bildung von CO_2 aus CO und O_2 in Porzellangefäßen[7]).

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 453 (1904).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **44**, 267 (1905).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 641 (1908).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 59 (1907).

[5]) *Bodenstein*, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 725 (1903). Die Knallgaskatalyse hängt in merkwürdiger, noch nicht richtig geklärter Weise von der Natur des Adsorbens ab, siehe auch *Bodenstein* [Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 665 (1899)]; *Bone* u. *Wheeler* [Trans. Roy. Soc. **206**, 1 (1906)]; *Rowe* [Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 41 (1907)]; *J. R. Thompson* [Physik. Zeitschr. **14**, 11 (1913)] u. a.

[6]) *Schenck* u. *Zimmermann*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1231 (1903); *Smits* u. *L. K. Wolff*, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 199 (1903).

[7]) *Kühl*, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 385 (1903).

Besondere Verhältnisse treten bei Quarzglas als Adsorbens ein, zum Teil anscheinend daher, daß es sehr feinporös ist; man kann deshalb die Adsorptionsgeschwindigkeit nicht mehr als schnell neben der Diffusionsgeschwindigkeit vernachlässigen. Sie beherrscht selbst allein oder neben der Diffusion den zeitlichen Verlauf. Vor allem ist jetzt auch das Verdrängen von Ausgangsstoffen durch die Endprodukte langsam und gibt durch Stauungen zu Störungen Anlaß. Diese Erfahrungen haben *Bodenstein* und *Kranendieck*[1]) beim Zerfall von NH_3 und SO_3 an Quarzglas gemacht.

Bei der Oxydation des CO durch O_2 zu CO_2 an Quarzglas wurde von *Bodenstein* und *Ohlmer*[2]) die eigentümliche Tatsache beschrieben, daß CO seine eigene Verbrennung hemmt. Ein derartiges Verhalten ist möglich, wenn das CO eine Adsorptionsschicht bildet, durch die der Sauerstoff hindurchdiffundieren muß. Da aber nach dem eben Gesagten das Quarzglas durchaus kein vorbildliches Adsorbens ist, und da ferner CO_2, das man auch reichlich in der Adsorptionsschicht vermuten möchte, den Vorgang nicht beeinflußt, so sei dieser Schluß nur mit Vorsicht gezogen.

Es hat überhaupt den Anschein, als ob bei Reaktionen, an denen Kohlenoxyd beteiligt ist, meist außergewöhnliche Verhältnisse herrschen. Dies ist z. B. auffallend bei dem Zerfall des Nickelkohlenoxyds nach der Gleichung

$$Ni\,(CO)_4 = Ni + 4\,CO,$$

einer Reaktion, deren Verlauf an Nickelflächen *Zisch*[3]) untersucht hat. Man möchte zuerst einen Verlauf erwarten wie beim oben berührten Zerfall des Antimonwasserstoffs, da man dem $Ni(CO)_4$, entsprechend seinem viel höheren kritischen Punkte, eine weit stärkere Adsorption zuschreiben möchte als dem CO. Dies trifft aber nicht zu. Vielmehr wirkt das in der Reaktion entstehende CO stark hemmend, während es, von vornherein zugeführt, diesen Einfluß nicht oder viel weniger ausübt; und zwar tritt diese Hemmung schon bei so geringen Umsätzen ein, daß die Gegenreaktion der Bildung des $Ni(CO)_4$ aus Ni und CO noch nicht in Frage kommt. Das in der Reaktion gebildete CO »klebt« gewissermaßen an der Nickel-

---

[1]) *Nernst*-Festschrift, S. 99 (1912) [Zerfall von NH_3 an Quarzglas]; Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 148 (1912) [Zerfall von SO_3 an Quarzglas].

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 166 (1905).

[3]) Nach noch unveröffentlichten Versuchen. Es wäre übrigens noch zu untersuchen, wieweit Metalle für ihre gasförmigen Verbindungen ein besonderes Adsorptionsvermögen haben (Nickel für Nickelkarbonyl, Antimon für Antimonwasserstoff u. a.); nach *Stoffel* [zit. nach Kolloidzeitschr. **12**, 59 (1913)] wird auch Eisenpentakarbonyl von Eisen gemäß der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme adsorbiert.

oberfläche und verwehrt dem $Ni(CO)_4$ den Zutritt. Es lassen sich empirische Formeln finden, die diesen gehemmten Reaktionsverlauf wiedergeben; sie entbehren aber noch der physikalischen Deutung.

Ganz allgemein läßt sich bezüglich der durch feste Stoffe beeinflußten Gasreaktionen sagen: Ist die Geschwindigkeit des Vorganges nur abhängig von einem Ausgangsstoff — meistens seiner ersten Potenz proportional —, ist sie umgekehrt proportional der ersten oder einer gebrochenen Potenz eines der Ausgangsstoffe oder Endprodukte, so wird die Geschwindigkeit des Vorganges mit großer Wahrscheinlichkeit von der Diffusion durch eine Adsorptionsschicht beherrscht. Es ist aber wohl zu beachten, daß die Hemmung allein, wie sie sich darin ausdrückt, daß der Vorgang der Konzentration eines reagierenden Stoffes umgekehrt proportional ist, nicht notwendig auf der Wirkung einer Diffusionsschicht zu beruhen braucht. Man wird oft bedenken müssen, daß auch die Verdrängung, wie sie *Reichinstein* (vgl. S. 194) bevorzugt berücksichtigt, einen ähnlichen Einfluß ausüben kann.

Besondere Fälle von Adsorption und Sorption.

Bei jeder festen Oberfläche, die mit einem Gas in Berührung steht, muß mit der adsorbierten Gasschicht gerechnet werden. Dabei wird nicht an die dünnen Wasserhäute gedacht, die die benetzbaren Oberflächen überziehen und die später (vgl. S. 225) bei der Erörterung der Adsorption in der Nähe des Sättigungsdruckes besprochen werden. So machte sich nach *Gaede*[1]) selbst bei Wasserstoff an Glas bei Drucken über 0,0001 cm und Zimmertemperatur eine »Gashaut«, also eine adsorbierte Gasschicht geltend, als er die äußere Reibung dieses Gases untersuchte.

Auch die letzten Gasreste, die man beim Erzeugen hoher Vakua zu entfernen hat, sind die in Adsorptionsschichten vorhandenen Gasmengen. Die Schwierigkeit, sie zu entfernen, beruht nicht bloß darauf, daß sie unter Umständen aus engen Poren herausdiffundieren müssen, sondern zum Teil einfach auf der charakteristischen Gestalt der Adsorptionsisotherme.

Diese ist auch die Ursache des festen Haftens der hochmolekularen Geruchsstoffe an Wänden, Geweben, Haaren und dergleichen[2]); es ist dies um so mehr der Fall, als bei ihrem hohen kritischen Punkt der Ad-

---

[1]) Ann. d. Physik (4), **41**, 289 (1913).

[2]) Siehe bei *Henning*, Der Geruch. Leipzig, J. A. Barth, 1916, S. 314 u. f., die Versuche von *Zwaardemaker* u. *Hermanides*; auch *Kisskalt* [Arch. f. Hygiene **17**, 380 (1909)]. Auch bei der Einwirkung der Geruchsstoffe auf die Nasenschleimhaut scheint eine Adsorption wichtig zu sein (siehe *Henning*, Der Ge-

sorptionsexponent $\frac{1}{n}$ bei Zimmertemperatur klein ist und die Adsorptionsisotherme demgemäß steil ansteigt und scharf umbiegt (vgl. S. 157 und Fig. 23). Ein kleiner Adsorptionsexponent bedingt ja eine scharfe Krümmung der Adsorptionsisotherme. Es stehen also noch mit sehr kleinen Drucken merkliche adsorbierte Mengen im Gleichgewicht.

Sehr mannigfach liegen die Verhältnisse bei der Aufnahme von Gasen durch Metalle. Die Adsorption spielt dabei eine Rolle, aber wohl nicht die entscheidende. Recht eigentlich eine Sorption, eine Adsorption und darauf folgende feste Lösung, scheint nach *Valentiner*[1]) und *Holt*[2]) die Bindung von Wasserstoff durch Palladium bei mittleren und niederen Temperaturen zu sein. Dafür spricht einmal die von *Valentiner* nachgewiesene starke Zunahme der aufgenommenen Menge bei tiefer Temperatur, und zwar gilt für kleine Drucke die Adsorptionsisotherme. *Holt* und seine Mitarbeiter betonen, daß das *Pd* in der Regel amorphe Anteile neben kristallinischen enthält, und daß die amorphen für die Aufnahme des H_2 besonders wichtig sind. Sie sind es, die wesentlich das Gas adsorbieren, und sie vermitteln auch die Auflösung im kristallinen Anteil, ohne daß damit gesagt zu sein braucht, daß die Löslichkeit in beiden sehr verschieden ist. Sie zeigen ferner, daß die Aufnahme in den zeitlich ersten Stadien rasch erfolgt, dann langsam, ganz wie bei der auf S. 149 beschriebenen Sorption des H_2 durch Kohle, ja auch der bemerkenswerte, auf S. 149 erwähnte Versuch von *McBain* ließ sich mit *Pd* wiederholen: Oberflächlich mit H_2 gesättigtes *Pd* gibt beim Evakuieren erst Gas ab, das dann allmählich wieder aufgenommen wird, weil die Diffusion des H_2 ins Innere des *Pd* einsetzt. Bei höheren Temperaturen, bei denen die Aufnahme ja ziemlich plötzlich auffallend stark abnimmt — es geschieht dies meist oberhalb 100° —, dürfte nach *Sieverts*[3]) die Lösung vor allem für die Aufnahme verantwortlich sein. *Firth*[4]) möchte geradezu unter 0° allein eine Adsorption, über 150° allein eine Absorption annehmen, und nur im dazwischen liegenden Temperaturgebiet eine Sorption. Daß der Wasserstoff, verglichen mit den anderen Gasen, dem Palladium gegenüber eine Ausnahmestellung einnimmt, spricht nicht gegen die Auffassung

ruch, S. 375 u. f.). Auf solchen adsorbierten Stoffen beruht ferner der Geruch von Tonen und Kaolinen [*Rohland*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 325 (1909); **81**, 200 (1913)].

[1]) Ber. d. deutsch. physik. Ges. **13**, 1003 (1911).

[2]) *Holt, Edgar* u. *Firth* [Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 513 (1913)]; *Andrew* u. *Holt* [Proc. Roy. Soc. **89**, A, 170 (1913)]; *Holt* [ebendort **90**, A, 226 (1914)].

[3]) Zeitschr f. physik. Chemie **88**, 103, 451 (1914).

[4]) Journ. Chem. Soc. **117**, 171 (1920).

einer Adsorption. Kommt es bei der Adsorption auf den noch ungesättigten Anteil der chemischen Anziehungskräfte an, die aus der Oberfläche herausragen (siehe S. 165), so ist durchaus mit der Möglichkeit einer spezifischen Verwandtschaft bei der Adsorption zu rechnen.

Auch Azetylen wird von Palladiumschwarz reichlich aufgenommen[1]). Es handelt sich anscheinend zunächst um eine Adsorption, an die sich aber chemische Vorgänge, namentlich Polymerisation und Oxydation durch etwa anwesenden Sauerstoff anschließen; die Aufnahme erreicht nur langsam einen Endzustand, die Polymerisationsprodukte lassen sich unmittelbar nachweisen, und bei O_2-haltigem Palladiummohr tritt bei der Zuführung des C_2H_2 eine Entflammung auf.

Was die Wechselwirkung von Platin und Wasserstoff anbetrifft, so ist die geringe Aufnahme von H_2 durch kompaktes *Pt* nach *Sieverts*[2]) wohl als Auflösung aufzufassen, wofür schon der positive Temperaturkoeffizient spricht. Dagegen dürfte bei der Aufnahme von H_2 durch Platinmohr[3]) die Adsorption stark beteiligt sein.

Der Sauerstoff scheint durch Platin im eigentlichen Sinn chemisch gebunden zu werden, oder anders ausgedrückt, die chemische Anziehungskraft betätigt sich dabei mit ihren Hauptvalenzen. Dafür spricht namentlich, daß sich das sauerstoffhaltige Metall gemäß seinem O_2-Gehalt in Säuren löst; der Temperaturkoeffizient der Aufnahme ist positiv, und O_2 läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht abpumpen[4]).

Das Verhalten der verschiedenen Platinmetalle gegen H_2 und O_2 ist nach den bisherigen Erfahrungen recht verschieden, und der Schluß von dem einen auf das andere verbietet sich vorerst durchaus.

Die Aufnahme der Gase H_2, N_2 u. a. durch Metalle, wie Kupfer, Eisen, Nickel, bei mittleren und höheren Temperaturen hat meist den Charakter einer Auflösung[5]); es gilt das *Henrysche* Gesetz[6]), der Temperaturkoeffizient

---

[1]) *Paal* u. *Hohenegger*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 2692 (1910); **46**, 128 (1913).

[2]) *Sieverts* u. *Jurisch*, ebendort **45**, 221 (1912).

[3]) Über ein Verfahren, Platinmohr herzustellen durch Reduktion einer Platinchloridlösung mit *Al*-Blech, siehe *McDermott*, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 336 (1910).

[4]) Siehe namentlich *L. Wöhler*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3475 (1903). Nach *Langmuir* [Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1393 u. f. (1918)] entspricht die Aufnahme verschiedener Gase durch Platin einer Betätigung von Hauptvalenzen.

[5]) Siehe vor allem *Sieverts*, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 129 (1907); **77**, 591 (1911); *Sieverts* u. *Hagenacker*, ebendort **68**, 115 (1910); *Sieverts* u. *Krumbhaar*, ebendort **74**, 277 (1910); *Sieverts* u. *Bergner*, ebendort **82**, 257 (1913); *Sieverts* u. *Hagenacker*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 338 (1909);

ist positiv, es besteht kein Einfluß der Oberflächengröße, viele Gase werden überhaupt nicht in meßbarer Weise aufgenommen, z. B. N_2 und CO_2 durch festes oder flüssiges Kupfer, Helium und Argon durch irgendein Metall.

Im Kriege hat die Adsorption durch Kohle ausgedehnte Anwendung für Atemfilter gefunden. Giftige oder die Schleimhäute reizende Gase wurden, sei es durch Adsorption, sei es durch Adsorptionsreaktion mit der in der Kohle vorhandenen Feuchtigkeit zurückgehalten. Die verwendete Kohle mußte eine große Adsorptionsgeschwindigkeit haben, weil die vom Gas zu reinigende Luft nur kurze Zeit mit der Kohle in Berührung stand. Auch ihr Adsorptionsvermögen mußte groß sein, denn nur dann konnte man damit rechnen, daß sie gegen Wasser genügend unempfindlich war; es durfte ja die Adsorption des Giftgases durch das gleichzeitig adsorbierte Wasser nicht zu stark zurückgedrängt werden[1]).

4. Die Grenzfläche fest-flüssig.

Die Grenzflächenspannung fest-flüssig.

Wie die Erscheinungen an der Grenzfläche flüssig-flüssig weitgehend denen an der Grenzfläche flüssig-gasförmig gleichen, so gleichen die an der Grenzfläche fest-flüssig denen an der Grenzfläche fest-gasförmig. Auch hier hat man wieder zwischen amorph-festen und kristallinisch-festen Stoffen zu unterscheiden. Für manche amorph-feste Stoffe wird man die von *Ignatiew* und *Berggren* angewandten Verfahren (vgl. S. 139) benutzen können, was bisher noch nicht versucht worden ist. Bei vielen anderen amorph-festen Stoffen und bei den kristallinischen versagen dagegen alle sonst verwendeten Meßmethoden zur Bestimmung der Grenzflächenspannung. Daß sie besteht, ist aber auch hier nicht zu bezweifeln. Kleine Kristalle sind löslicher als große. Diese Tatsache entspricht ganz der größeren Flüchtigkeit kleiner Kristalle und läßt sich nur auf Grund des Bestehens einer Grenzflächenspannung fest-flüssig deuten.

Die zuerst von *W. Ostwald* abgeleitete Beziehung von der größeren

---

Sieverts u. *Krumbhaar*, ebendort **43**, 593 (1910); *Sieverts* u. *Bergner*, ebendort **45**, 2576 (1912); *Sieverts* u. *Oehme*, ebendort **46**, 1238 (1913); *Sieverts*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **92**, 329 (1915).

[6]) Aber nicht allgemein; bei vielen mehratomigen Gasen ist die aufgenommene Menge der Wurzel aus dem Gasdruck proportional, das Gas ist im Metall in seine Atome zerfallen.

[1]) Siehe hierüber u. a. auch: *Bohart* u. *E. Q. Adams*, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**. 523 (1920); *Lowry* u. *Hulett*, ebendort **42**, 1393 (1920).

Löslichkeit kleiner Kristalle gleicht völlig der auf S. 62 abgeleiteten Formel für die größere Flüchtigkeit kleiner Tropfen. Es seien zwei kugelförmig gedachte Teilchen eines amorph-festen oder regulär kristallinischen Stoffes in einer Flüssigkeit im Lösungsgleichgewicht. Die Radien seien r_1 und r_2. Die Löslichkeit sei so gering, daß die *van 't Hoffschen* Gesetze gelten; die osmotischen Drucke im Gleichgewicht seien P_1 und P_2. Dann kann man die gleiche Betrachtung anstellen wie auf S. 62, nur daß an Stelle der Destillationsarbeit die osmotische Arbeit tritt, an Stelle der Dampfdrucke die osmotischen Drucke. Man hat also

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{2\sigma}{\varrho}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right). \qquad (1)$$

P_1 und P_2 sind den Löslichkeiten L_1 und L_2 proportional. Nimmt man nun r_1 als groß an, gibt man also dem festen Stoff die gewöhnliche ebene Oberfläche, so ist seine Löslichkeit gleich der gewöhnlichen L. Für L_2 kann man dann L_ω setzen, bei r_2 den Index weglassen und gewinnt die Formel

$$\sigma = \frac{RT\varrho r}{2M} \ln \frac{L_\omega}{L}. \qquad (2)$$

Die Grenzflächenspannung eines festen Stoffes läßt sich also aus der erhöhten Löslichkeit kleiner Teilchen vom Radius r berechnen.

W. Ostwald[1]) und *Hulett*[2]) haben derartige Versuche ausgeführt. Letzterer fand z. B. für Teilchen von Gips, deren Radius mit dem Mikroskop zu etwa 0,3 μ bestimmt wurde, eine mit Hilfe der Leitfähigkeit gemessene Löslichkeit von 18,2 Millimol i. L. (bei 25°), während Teilchen vom Radius

---

[1]) *W. Ostwald*, der diese Gleichung zuerst abgeleitet hat [Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 503 (1900)] schreibt

$$RT \ln \frac{c_2}{c_1} = 3\varphi\sigma\left\{\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right\};$$

hier bedeuten c_1 und c_2 die Löslichkeiten der Teilchen, φ das Molekularvolum, also $\frac{M}{\varrho}$. Zwischen dieser und der im Text stehenden Formel besteht eine Verschiedenheit in den Zahlenfaktoren, bei *Ostwald* 3 statt 2. Dies kommt daher, daß er eine Betrachtung anwendet, bei der er eine Anzahl Teilchen vom Radius r_1 in solche vom Radius r_2 verwandelt, und diese Oberflächenarbeit berechnet statt der Arbeit, die gewonnen wird, wenn man eine kleine Menge vom ersten Teilchen wegnimmt und sie dem zweiten zufügt. Die letztere Betrachtungsweise ist aber die richtige, denn nur bei ihr kann man die Löslichkeit der Teilchen als konstant betrachten, während sie bei *Ostwald* veränderlich ist und beim Verschwinden der Teilchen unbestimmte Werte annimmt.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 385 (1901); **47**, 357 (1904); siehe auch *Kohlrausch*, ebendort **44**, 199 (1903).

2 μ noch die gewöhnliche Löslichkeit von 15,3 Millimol i. L. zeigten. Nach *Kenrick*[1]) kann man mit dem *Toeplerschen* Schlierenapparat erkennen, wie in einer gesättigten Gipslösung von feingepulvertem Gips Schlieren zu Boden sinken, während dies bei einem großen Gipskristall natürlich nicht der Fall ist. *W. J. Jones*[2]) hat die Versuche *Huletts* neu durchgerechnet unter Berücksichtigung der Dissoziation und erhielt für Gips einen Wert von 1050 dyn/cm, für Bariumsulfat einen von 1300 dyn/cm.

Diese Werte sind größer, als sie *Berggren* für die Oberflächenspannung amorph fester Stoffe gefunden hat (vgl. S. 140). Nimmt man eine derartige Größenordnung der Grenzflächenspannung kristallinisch-fester Stoffe allgemein als wahrscheinlich an, so folgte daraus, daß sich erst bei Teilchen mit einem Radius von weniger als 1 μ der Einfluß des σ auf die Löslichkeit bemerkbar macht, der dann bei weiterem Abnehmen des Radius rasch ansteigt, wie schon auf S. 63 bei Besprechung des Dampfdruckes kleiner Tropfen erörtert wurde.

Bei der Messung der elektromotorischen Kraft von Ketten, namentlich mit Elektroden zweiter Art, bei denen also das Metall der Elektrode mit einem fein gepulverten Salz bedeckt ist, hat sich diese erhöhte Löslichkeit feiner Kriställchen vielfach bemerkbar gemacht; so die große Löslichkeit von sehr fein gepulvertem Kalomel bei der Herstellung von Normalelektroden[3]), die von fein verteiltem Mercurosulfat bei der Herstellung von Normalelementen[4]). Auch hier scheint die Korngröße, bei der die Erscheinung deutlich zutage tritt, etwa 1 μ zu betragen. Wie zu erwarten, ist die mit dem feinkörnigen Salz bedeckte Metallelektrode positiv gegen die mit dem gröberen Salz bedeckte. Die Umwandlung des feinkörnigeren Salzes in das gröbere erfolgt sehr langsam, so daß sie anscheinend von selbst, ohne das Impfen mit gröberen Kristallen, nicht vor sich geht.

Auf der erhöhten Löslichkeit stark gekrümmter Grenzflächen beruht wohl auch die erhöhte Reaktionsfähigkeit fein gepulverter Stoffe. *Podzus*[5]) hat neuerdings derartige Versuche beschrieben: Al_2O_3, ZrO_2, ThO_2, die man bis zu einer Korngröße von 1 μ gepulvert hatte, lösten sich bis zu

---

[1]) Journ. Phys. Chem. **16**, 516 (1912).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **82**, 448 (1913); Ann. d. Physik (4), **41**, 441 (1913).

[3]) *Sauer*, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 160 (1904).

[4]) *v. Steinwehr*, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 578 (1906); siehe ferner auch *Allmand*, Journ. Chem. Soc. **95**, 215 (1909); **97**, 603 (1910); Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 254 (1910).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 227 (1917).

mehreren Prozenten in konzentrierter Salzsäure, während sie in großen Stücken so gut wie unlöslich waren. Im Gegensatz zu der Meinung von *Podzus* scheint mir vorerst keine Ursache vorzuliegen, eine besondere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit feiner Pulver anzunehmen. Die Steigerung der Löslichkeit scheint mir zur Erklärung zu genügen. Es ist übrigens eine alte Laboratoriumserfahrung, daß man selbst äußerst langsam reagierende feste Stoffe zur Reaktion bringen kann, wenn man sie sorgfältig fein mahlt; man muß bis zu einer Teilchengröße von etwa 1 μ hinabgehen, um diese gesteigerte Reaktionsfähigkeit zu erzielen.

Viel erörtert wurde die Frage nach der Bedeutung der Grenzflächenspannung für das Gleichgewicht von Kristallen in ihren gesättigten Lösungen. *Gibbs*[1]) hat in seinen »Thermodynamischen Studien« zuerst die Theorie entwickelt: Er schreibt jeder Kristallfläche eine charakteristische Grenzflächenspannung zu und gelangt zu der Gleichgewichtsbedingung, daß die Summe der freien Grenzflächenenergien $\Sigma\, \sigma \cdot \omega$ für ein konstantes Volumen im Gleichgewicht ein Minimum sein muß. Er berechnet auch den Betrag an freier Grenzflächenenergie, den man zum thermodynamischen Potential hinzufügen muß, wenn sich eine Kristallfläche durch Wachstum um einen bestimmten Betrag verschiebt. Wie *Valeton*[2]) hervorhebt, kommt praktisch die Grenzflächenspannung nur bei dem Gleichgewicht sehr kleiner Kristalle in Frage, und zwar beginnt sie sich geltend zu machen, sobald die Löslichkeit von der Grenzflächenspannung merklich beeinflußt zu werden beginnt; nach dem eben Erörterten ist dies bei den wahrscheinlichsten Werten der Grenzflächenspannung für Kristalle unterhalb 2 μ Durchmesser der Fall. Bei größeren Kristallen überwiegen nach *Valeton* andere Einflüsse, namentlich die Kristallisationsgeschwindigkeit u. a., so daß für diese die genannte *Gibbssche* Grenzflächenbedingung in Wirklichkeit nicht erfüllt ist (vgl. auch S. 459). Es ist also nicht so, wie es *Curie*[3]) annahm, der auf einem anderen Wege zu derselben Gleichgewichtsbedingung gelangte, wie *Gibbs*. *Curie* glaubte, daß sie auch praktisch für makroskopische Kristalle gelte, und daß sich ein Kristall gemäß der Forderung der Theorie umgestalten kann, indem die eine Fläche wächst, die andere abnimmt. Dies trifft aber, wie *Valeton* auf Grund von Versuchen an Alaunkristallen zeigt, nicht zu: Die verschiedenen Flächen eines makroskopischen Kristalls haben gleiche Löslichkeit, und die genannte Gleichgewichts-

[1]) Thermodyn. Studien, S. 376 u. f., namentlich auch Anmerkung S. 380.

[2]) Verh. d. Sächs. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl. **67**, 1 (1915); ferner auch Physik. Zeitschr. **21**, 606 (1920).

[3]) Bull. d. l. Soc. min. de France **8**, 145 (1885).

bedingung kommt eben praktisch nur für mikroskopische und ultramikroskopische Kristalle zur Geltung.

Ehrenfest[1]) bezweifelt wohl mit Recht, ob man ohne molekularkinetische Betrachtungen die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen für einen Kristall ableiten kann, und hebt hervor, daß es von der Weite der molekularen Wirkungssphäre abhängt, ob man mit *Brillouin*[2]), *Pawlow*[3]) u. a. außer der freien Grenzflächenenergie der Kristallflächen noch freie Kanten- und Eckenenergien einführen muß oder nicht.

Benetzung und Flüssigkeitsverdrängung.

Die Grenzflächenspannung eines festen Stoffes gegen eine reine Flüssigkeit ist für die Erscheinungen der Benetzung und der Verdrängung zweier Flüssigkeiten wichtig. Diese gleichen weitgehend den auf S. 131 besprochenen Ausbreitungserscheinungen mit dem Unterschied, daß an Stelle der einen Flüssigkeit ein fester Stoff tritt. Da man im allgemeinen die Grenzflächenspannung eines festen Stoffes gegen ein Gas oder gegen eine Flüssigkeit nicht messen kann, so gelangt man nicht zu quantitativen Beziehungen, wohl aber zu qualitativen, die für viele Erscheinungen bedeutsam sind[4]).

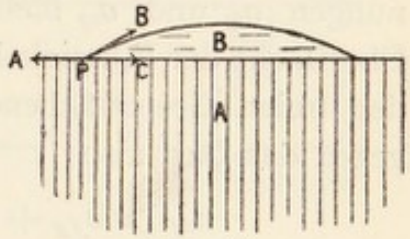


Fig. 28.

Es sei σ_{fg} die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, σ_{sg} die des festen Stoffes, σ_{sf} die Grenzflächenspannung des festen Stoffes gegen die Flüssigkeit. Befindet sich nun ein Flüssigkeitstropfen auf einer festen Oberfläche, so wirken auf einen Punkt P infolge der Grenzflächenspannungen drei Kräfte, wie sie in Fig. 28 dargestellt sind. Man hat mit drei Möglichkeiten zu rechnen (vgl. S. 132):

1. Der Tropfen bleibt unter Bildung eines Randwinkels α im Gleichgewicht auf der festen Oberfläche liegen; dann ist

$$\sigma_{sg} = \sigma_{fg} \cos \alpha + \sigma_{sf} \quad \text{oder} \quad \sigma_{sg} - \sigma_{sf} = \mathrm{j} = \sigma_{fg} \cos \alpha. \qquad (1)$$

Der Unterschied der Grenzflächenspannungen des festen Stoffes, die man als Haftspannung bezeichnen kann, ist gleich einem durch den Kosinus des Randwinkels gegebenen Bruchteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Der Bruchteil kann positiv oder negativ sein, je nachdem α ein spitzer

[1]) Ann. d. Physik (4), **48**, 360 (1915); dort auch weitere Literatur.

[2]) Ann. d. chim. et d. phys. (7), **6**, 540 (1915).

[3]) Zeitschr. f. Kristallogr. **40**, 189 (1905); **42**, 120 (1906); Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 385 (1910).

[4]) Siehe vor allem *Quincke*, Wied. Ann. **2**, 145 (1877).

oder stumpfer Winkel ist; die Grenze völliger Nichtbenetzung ist ein Winkel von 180°.

2. Der Tropfen breitet sich über die feste Oberfläche aus, es tritt völlige Benetzung ein. Dann ist $\alpha = 0$. Es kann also

$$\sigma_{sg} = \sigma_{fg} + \sigma_{sf} \quad \text{oder} \quad \sigma_{sg} - \sigma_{sf} = j = \sigma_{fg} \tag{2}$$

sein, oder, da die Größen der drei Spannungen voneinander unabhängig sind, allgemein

$$\sigma_{sg} > \sigma_{fg} + \sigma_{sf} \quad \text{oder} \quad \sigma_{sg} - \sigma_{sf} = j > \sigma_{fg}. \tag{3}$$

Bei völliger Benetzung ist die Haftspannung gleich oder größer als die Oberflächenspannung der Flüssigkeit[1]).

3. Oder schließlich, der Tropfen bleibt, ohne sich auszubreiten, liegen, die feste Oberfläche ist unbenetzbar. Es bildet sich keine Fläche mit der Grenzflächenspannung σ_{sf}, sondern die Grenzflächen mit den Spannungen σ_{fg} und σ_{sg} bleiben erhalten. Dann muß die freie Energie der Oberfläche der Flüssigkeit gegen den festen Stoff größer sein als die Summe der freien Grenzflächenenergien der Flüssigkeit und des festen Stoffes gegen das Gas, also

$$\sigma_{sf} > \sigma_{fg} + \sigma_{sg} \quad \text{oder} \quad (\sigma_{sg} - \sigma_{sf}) = -j > \sigma_{fg}. \tag{4}$$

Ist die negativ genommene Haftspannung größer als die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, so hat man keine Benetzung.

Fig. 29 gibt die verschiedenen Grenzfälle deutlich wieder; einfachheitshalber ist nur σ_{sg} als variabel angenommen. Man sieht zunächst daraus, daß Flüssigkeiten im allgemeinen um so besser benetzen, je kleiner ihre Oberflächenspannung ist. Dies trifft bekanntlich durchaus zu: Flüssigkeiten mit kleiner Oberflächenspannung, wie Äther, Alkohol, allgemein die Mehrzahl der organischen Flüssigkeiten benetzen die meisten festen Stoffe besser als Wasser oder Schwefelsäure und diese wieder besser als Quecksilber oder geschmolzene Metalle. Der Benetzung günstig ist

---

[1]) Es sind von *Röntgen* [Wied. Ann. **3**, 324 (1878)] und *Tangl* [Ann. d. Physik (4), **34**, 311 (1911) u. **42**, 1221 (1913)] Versuche angestellt worden, um die Haftspannung $j = \sigma_{sg} - \sigma_{sf}$ unmittelbar zu messen. Sie bestimmten sie unter gewissen Voraussetzungen, indem sie einer Kautschukmembran — einmal in Luft, einmal unter Wasser — durch bekannte Drucke eine meßbare Deformation erteilten. Indem sie den Kautschuk mit einer dünnen Paraffin- oder Metallschicht überzogen, suchten sie auch für diese Stoffe eine Haftspannung zu bestimmen. Vorläufig lassen verschiedene Fehlermöglichkeiten die Ergebnisse als unsicher erscheinen; sie deuten darauf hin, daß der Randwinkel in diesen Fällen nahezu Null ist.

auch ein kleiner Wert von σ_{sf}. Bei den Fällen, in denen Wasser besser benetzt als eine organische Flüssigkeit, hat man es wahrscheinlich mit kleinen Werten der Grenzflächenspannung des betreffenden festen Stoffes gegen Wasser zu tun.

Flächen, die von Wasser völlig unbenetzbar bleiben, sind gewachste oder polierte oder berußte Metallplatten. Statt des Rußes kann man die Platten auch mit As_2O_3 bedecken, indem man sie in die Flamme von

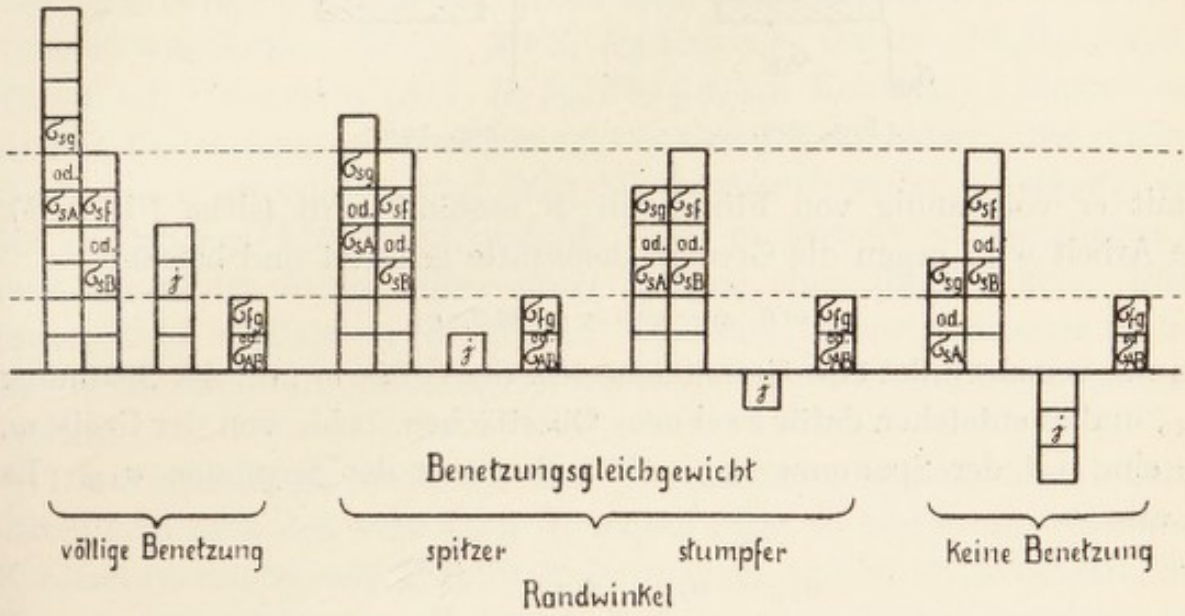


Fig. 29.

verbrennendem Arsenwasserstoff bringt[1]). Auch viele Pflanzenblätter (die des Kohls, der Mimosen u. a.) werden von Wasser nicht benetzt, ein Umstand, der bei der Bekämpfung von Pflanzenschädlingen mit Flüssigkeiten zu berücksichtigen ist.

Statt des Wettbewerbs eines Gases und einer Flüssigkeit um die Oberfläche eines festen Stoffes, der man bei der Benetzung begegnet, hat man bei der Verdrängung einer Flüssigkeit durch eine andere den Wettbewerb zweier Flüssigkeiten um die Oberfläche des festen Stoffes. Es gelten die gleichen Betrachtungen, wie sie eben angestellt wurden, nur muß man statt Gas und Flüssigkeit zwei Flüssigkeiten A und B einführen. Wichtiger als der Fall, daß sich die Flüssigkeiten an einer großen, festen Oberfläche ausbreiten, ist der andere, daß sich der feste Stoff als feines Pulver in einem System zweier, nicht völlig mischbaren Flüssigkeiten befindet; er kann sich dann entweder ganz in die eine oder andere Flüssigkeit begeben, oder an der Grenzfläche beider haften. Man kann die in ihrem

[1]) Siehe *Ollivier*, Ann. d. chim. et d. phys. (8), **10**, 269 u. f. (1907).

Wesen durchaus unveränderte Betrachtungsweise mit *des Coudres*[1]) folgendermaßen gestalten: Ein kleiner Zylinder des festen Stoffes befinde sich gerade an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten entsprechend Fig. 30 *a*, und es koste die Arbeit K, um die Strecke x zu überwinden,

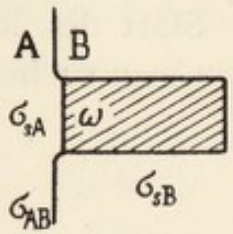


Fig. 30a.

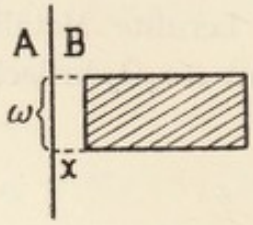


Fig. 30b.

damit er vollständig von Flüssigkeit B umhüllt wird (siehe Fig. 30 *b*). Die Arbeit wird gegen die Grenzflächenkräfte geleistet und beträgt

$$\omega\,\sigma_{sA} - \omega\,\sigma_{sB} - \omega\,\sigma_{AB},$$

denn es verschwindet eine Grenzfläche von der Größe ω und der Spannung σ_{sA}, und es entstehen dafür zwei neue Oberflächen, beide von der Größe ω, die eine mit der Spannung σ_{sB}, die andere mit der Spannung σ_{AB}. Es ist also

$$\sigma_{sA} - \sigma_{sB} - \sigma_{AB} = \frac{Kx}{\omega}.$$

Ist

$$\sigma_{sA} \gtrless \sigma_{sB} + \sigma_{AB} \quad \text{oder} \quad \sigma_{sA} - \sigma_{sB} = \mathrm{j} \gtrless \sigma_{AB}, \tag{5}$$

so ist $\frac{K \cdot x}{\omega} = 0$ oder positiv; es kostet keine Arbeit, bzw. man gewinnt Arbeit, wenn sich der feste Körper in die Flüssigkeit B begibt, er wird freiwillig von ihr umhüllt. Dem entspricht bei der Benetzung die Ausbreitung der Flüssigkeit auf der Oberfläche des festen Stoffes.

Ganz symmetrisch ist der Gegenfall — Fall 3, Gleichung (4) entsprechend —, die völlige Umhüllung durch die Flüssigkeit A:

$$\sigma_{sB} \lessgtr \sigma_{sA} + \sigma_{AB} \quad \text{oder} \quad \sigma_{sB} - \sigma_{sA} = -\mathrm{j} \lessgtr \sigma_{AB}. \tag{6}$$

Zwischen diesen beiden Grenzfällen hat man den Fall des Gleichgewichts mit bestimmtem Randwinkel [entsprechend Fall 1, Gleichung (1)]

$$\sigma_{sA} = \sigma_{AB}\cos\alpha + \sigma_{sB} \quad \text{oder} \quad \sigma_{sA} - \sigma_{sB} = \mathrm{j} = \sigma_{AB}\cos\alpha. \tag{7}$$

Das Pulver haftet an der Grenzfläche und ist teils von A, teils von B überzogen.

---

[1]) Siehe bei *Rhumbler*, Arch. f. Entwicklungsmechanik **7**, 225 (1898); bezüglich einer etwas strengeren Betrachtung vgl. *F. B. Hofmann* [Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 389 u. f. (1913)].

F. B. Hofmann[1]) hat diese Erscheinungen eingehend untersucht, indem er Pulver verschiedener fester Stoffe sich zwischen Wasser und einer organischen Flüssigkeit (Äther, Chloroform, Isobutylalkohol, Benzol, Xylol, Isoamylalkohol, Paraffinöl) verteilen ließ; statt der Pulver wurden auch ausgedehntere Blätter des festen Stoffes (Glasplättchen, Lamellen von Molybdänsulfid) verwendet. Es verhielt sich im Grunde alles so, wie es die Theorie verlangte. Eine Reihe fester Stoffe, wie Gips, Glas u. a., ging stets bevorzugt ins Wasser; man kann sie als hydrophil bezeichnen. Andere, wie Sulfide (MoS_2, PbS, HgS u. a.), Oxyde (Pb_3O_4, Fe_3O_4, HgO u. a.), Halogenide (AgJ, HgJ_2, PbJ_2 u. a.), Kohle u. a., blieben fast in allen Fällen mehr oder minder an der Grenzfläche haften. Sie gehören also zum ersten oder dritten Fall: Sie werden entweder vollständig von der organischen Flüssigkeit umhüllt, oder es besteht ein Gleichgewicht zwischen beiden Flüssigkeiten unter Bildung eines Randwinkels. Diese festen Stoffe sind also hydrophob. Gips kann als ausgesprochen hydrophiler, Molybdänsulfid als ausgesprochen hydrophober Stoff hervorgehoben werden.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen organischen Flüssigkeiten sind nach den Versuchen *Hofmanns* nicht so sehr groß, wenn auch Kohlenwasserstoffe, wie Paraffinöl, Petroleum, zu den stark benetzenden Flüssigkeiten gehören, so daß sie z. B. Glas neben Wasser benetzen; dagegen tritt beim Äther und Chloroform die bessere Benetzbarkeit des Glases durch Wasser klar hervor.

Die Eindeutigkeit solcher Versuche wird dadurch stark beeinträchtigt, daß sich die endgültigen Gleichgewichtszustände nicht ohne weiteres glatt einstellen, die Vorbehandlung der Oberfläche des festen Stoffes ist einschneidend wichtig. Es sei folgendes Beispiel *Hofmanns* angeführt: Glas wird im Gleichgewicht sicher von Wasser besser benetzt als von Petroleum, es wird in genügend langer Zeit stets schließlich das Petroleum vom Wasser verdrängt. Füllt man nun Petroleum in ein reines lufttrockenes Reagenzrohr, so wird es noch nach einigen Sekunden vom Wasser so vollständig verdrängt, daß dieses einen lückenlosen Mantel auf dem Glase bildet. Das Petroleum hat noch nicht Zeit gehabt, die Luft von der Glasoberfläche zu verdrängen, das Wasser kann also noch glatt benetzen, da es nur Luft und kein Petroleum zu verdrängen hat. Hat aber das Petroleum vor dem Eingießen des Wassers die Glaswand nur eine halbe Minute lang berührt, so gelingt es nicht immer, einen glatten Wassermantel zu erzielen; es bleiben die charakteristischen Fetzen, die die teilweise Benetzung anzeigen,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 385 (1913).

und hatte das Petroleum gar minutenlang mit dem Glas in Berührung gestanden, so haftete Wasser zunächst überhaupt nicht an dem so vorbehandelten Glase. Es blieb zunächst ein glatter Petroleummantel, und erst nach etwa einer Minute begann auch das Wasser wieder, am Glase zu haften. Es äußert sich hier einmal der Umstand, daß wegen der Schwerlöslichkeit des Petroleums in Wasser die feinsten Häutchen nicht leicht zum Verschwinden gebracht werden können. Es ist das dieselbe Erscheinung, die bei dem *Leidenfrostschen* Vorgang des Rollens eines Tropfens auf einer Flüssigkeit bemerkt wurde (vgl. S. 138). Daß die Länge der Zeit etwas ausmacht, in der das Petroleum das Glas berührt, hat wohl darin seine Ursache, daß die letzten Luftreste ziemlich langsam vom Petroleum verdrängt werden und dies immer tiefer liegende Poren und Ritzen ausfüllt[1]).

Wie *Rhumbler*[2]) gezeigt hat, ist die Verdrängung für viele Vorgänge in der belebten Welt bedeutsam. Man muß allerdings stets berücksichtigen, daß bei den Lebensvorgängen eine Grenzflächenspannung durch innere Parameter verändert werden kann, ohne daß ein äußerer Eingriff erfolgt; so kann sich etwa die Grenzflächenspannung einer nackten Amöbe gegen das umgebende Wasser ändern durch Vorgänge, die sich, von außen unbeeinflußt, in ihrem Protoplasma abspielen. Aber die Aufnahme fester Körperchen durch Amöben und ihre Ausscheidung wird anscheinend durchaus davon beherrscht, daß bei der Aufnahme durch das Protoplasma der Amöbe das umgebende Wasser vom festen Körper verdrängt wird, während bei der Ausscheidung der feste Körper an der Grenzfläche haftet, oder das Protoplasma vom Wasser verdrängt wird. Wie ein Algenfaden in einer Amöbe aufgerollt wird, so kann von einem Chloroformtropfen unter Wasser ein Schellackfaden aufgerollt werden, ja, wenn man einen dünnen, mit Schellack überzogenen Glasfaden, der länger ist als der Chloroformtropfen, mit diesem in Berührung bringt, so wird er zunächst aufgenommen, weil das Wasser durch das Chloroform von der Schellackoberfläche verdrängt wird; dann löst sich aber der Schellack im Chloroform auf, und nun wird der Glasfaden ausgeschieden, weil das Chloroform durch das Wasser vom Glase verdrängt wird.

---

[1]) Der Verteilung eines Pulvers zwischen zwei Flüssigkeiten als einer Verdrängungserscheinung entspricht als Benetzungserscheinung das Schwimmen eines schweren Pulvers auf einer Flüssigkeitsoberfläche. *Valentiner* [Physik. Zeitschr. **15**, 425 (1914)] konnte zeigen, daß ein Pulver in der Tat um so besser schwimmt, je größer sein Randwinkel ist.

[2]) Arch. f. Entwicklungsmechanik **7**, 103 (1898); **30**, 194 (1910); Ergebn. d. Physiologie **14**, 576 u. f. (1914); siehe auch *U. Friedemann* u. *Frl. Schönfeld*, Biochem. Zeitschr. **80**, 312 (1917).

Auf dieser Erscheinung beruht ferner der Gehäusebau schalentragender Amöben[1]: Das aus der Schale hervorquellende Protoplasma enthält früher aufgenommene Bausteinchen (Quarzkörnchen u. dgl.), die beim Hervorquellen durch Veränderung der Hydrophilie des Protoplasmas an die Grenzfläche gelangen und dort mit einer gleichzeitig angereicherten flüssigen Kittmasse zum Gehäuse erstarren. Man kann auch diesen Vorgang nachahmen, wenn man fein gepulverte, hydrophile, feste Stoffe, wie Quarz oder Glas, in ein Öl, wie Rizinusöl, einbringt und dies Gemenge aus einer Spritze in eine geeignete Flüssigkeit — etwa 70%igen, wäßrigen Alkohol — hineinpreßt; der herausgepreßte Rizinusöltropfen umhüllt sich mit einer Schale von feinem Quarz- oder Glaspulver, die auffallend den Amöbenschalen gleicht.

Auch technische Bedeutung haben diese Verdrängungs- und Benetzungserscheinungen. Auf ihnen fußt die Aufbereitung von Erzen nach den sogenannten Flotations- oder Schwimmverfahren, zu denen das *Elmore-*, *Cattermole-* und andere Verfahren gehören[2]. Hat man ein Gemenge von hydrophoben Erzen (Sulfiden u. dgl.) und hydrophiler Gangart (Quarz u. dgl.), so kann man sie weitgehend folgendermaßen trennen: Das fein gepulverte Erz wird in Wasser eingeführt, das mit einer Ölschicht — meist wird Mineralöl verwendet — bedeckt ist; durch Einblasen von Luft oder Entwickeln von Kohlensäure erzeugt man einen kräftigen Schaum, der abgetrennt das Öl und die am Öl haftenden hydrophoben Erzteilchen enthält, während die hydrophile Gangart im Wasser verbleibt. Das Schäumen dient dazu, durch eine möglichst große Oberflächenentwicklung an Öl zu sparen, es vermag ja seine Wirkung schon in sehr dünner Schicht auszuüben. Benetzung und Verdrängung sind aber nur die Grunderscheinungen bei diesen Vorgängen. Daneben spielen kapillarelektrische und kolloidchemische Einflüsse, wie solche der Korngröße und der Koagulation, eine bedeutsame, wenn auch noch wenig geklärte Rolle.

Die Frage, ob eine teilweise Benetzung und Verdrängung als Gleich-

---

[1]) *Rhumbler*, Arch. f. Entwicklungsmechanik **7**, 239 u. f.; Ergebn. d. Physiologie **14**, 587 u. f. (1914).

[2]) Siehe hierüber *Hoover*, Concentrating Ores by Flotation. London 1912; *Vageler*, Die Schwimmaufbereitung der Erze. Dresden 1931; *Rickard*, Concentration by Flotation. NewYork 1921; *Glatzel*, Ein Beitrag zum *Elmoreschen* Extraktionsverfahren. Diss., Dresden 1908; *Moldenhauer*, Der *Elmore*-Vakuumprozeß. Diss., Breslau 1915; Kolloidzeitschr. **13**, 229 (1913); *Vageler*, Metall und Erz **17**, 113 (1920). Bereits lange vor den *Elmoreschen* Patenten hat man, worauf mich Prof. *Nathansohn* hinwies, Graphit von seinen erdigen Verunreinigungen durch ein Schwimmverfahren gereinigt. Patente der Gebr. *Bessel*, Nr. 42, Kl. 22, 1877, und Nr. 39369, Kl. 22, 1887.

gewichtszustand mit der Ausbildung eines eindeutig bestimmten Randwinkels vorkommt, ist im Grunde noch offen. Wohl beobachtet man Randwinkel häufig genug[1]); aber es fehlt eigentlich noch immer ein Beispiel, in dem dieser Randwinkel die Forderungen erfüllt, die er erfüllen müßte, wenn er einem Gleichgewichtszustand entspräche: er sollte dann nicht nur einen gegebenen unveränderlichen Wert zeigen, sondern die Stelle, an der die drei Grenzflächen mit dem bestimmten Randwinkel zusammenstoßen, sollte leicht beweglich sein und sich umkehrbar auf den richtigen Wert des Randwinkels einstellen, wie es etwa ein Meniskus in einem gut benetzten Rohr tut[2]). Das trifft selten, wenn überhaupt je, zu, da kleine Veränderungen und Verunreinigungen der Oberfläche genügen, um den Randwinkel stark zu beeinflussen. Nach den Versuchen von Frl. *A. Pockels*[3]) scheinen folgende Ergebnisse zuverlässig zu sein: Auf möglichst reinem Glas oder Platin haben Wasser, Glyzerin, Äthylalkohol, Terpentinöl und Petroleum den Randwinkel Null; Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Öle, Ölsäuren zeigen Randwinkel. Ziemlich konstant wurde der des Benzols auf Glas zu 6° gefunden, groß (etwa 30°) waren die von Provenceröl und Ölsäure auf Glas. Eis wird u. a. von Wasser, Petroleum und Schwefelkohlenstoff vollständig benetzt; Öl und Ölsäuren bilden Randwinkel. Kohle (Anthrazitkohle u. a.) wird von Benzol und Petroleum benetzt, Wasser gibt einen Randwinkel.

Schon die Adsorption der Luft scheint zu genügen, um den Randwinkel erheblich zu verändern. Wenigstens läßt sich so am besten nach Frl. *Pockels* die Tatsache erklären, daß auf einem sorgfältig durch Glühen gereinigten Platinblech, auf dem zunächst Wasser einen Randwinkel Null hatte, beim Liegen an der Luft schon nach 10 Minuten ein deutlicher, nach 30 Minuten ein erheblicher Randwinkel auftrat; beim Glas erst nach 3 bzw. 24 Stunden. Es ist nur wahrscheinlich, daß an dem Metall eine stärkere Adsorption der Luft statthat als an Glas.

Ausgeprägte Randwinkel von regelmäßigem Charakter sind anscheinend am ehesten an frisch entstandenen Oberflächen beobachtet worden. So fand *H. G. Möller*[4]), daß elektrolytisch erzeugte Wasserstoffblasen auf Quecksilberkathoden oder anderen, sorgfältig gereinigten Metallelektroden mit einem bestimmten Randwinkel aufsitzen, der in regelmäßiger Weise von der elektrischen Polarisation und der Temperatur abhängt und mit der Überspannung in Beziehung gebracht werden kann (vgl. S. 411).

[1]) Siehe vor allem *Quincke*, Wied. Ann. **2**, 145 (1877).
[2]) *Volkmann*, Wied. Ann. **53**, 662 (1894).
[3]) Physik. Zeitschr. **15**, 39 (1914).
[4]) Ann. d. Physik (4), **25**, 725 (1908).

Rhumbler[1]) beschreibt, wie beim Gehäusebau der Amöben sich das frisch hervorquellende Protoplasma mit einem regelmäßigen Randwinkel an die Schalenwand ansetzt und dort zu einer neuen Schalenwand erstarrt.

Auf Verschiedenheiten des Randwinkels beruhen auch die *Moserschen* Hauchbilder[2]). Die durch den Hauch auf einer Glasplatte erzeugten Tröpfchen sehen an einer fettigen Stelle ganz anders aus als an einer reinen: Dort die bekannten, zerfetzten, unregelmäßigen Ränder, hier regelmäßige Ränder oder völlige Benetzung. Merkwürdig ist die Hartnäckigkeit, mit der ein Fingerdruck oder dergleichen auf einer Glasplatte selbst starkes Reinigen zu überstehen vermag. Es beruht dies wohl darauf[3]), daß, wie schon auf S. 216 erörtert, die Verunreinigungen auch tiefer in die Poren eindringen und von dort schwer zu entfernen sind.

Um zu prüfen, wieweit eine feste Oberfläche rein ist oder mit ölartigen Stoffen verunreinigt, eignet sich nach Frl. *Pockels*[4]) die Probe, ob von dem festen Gegenstand beim Eintauchen in eine reine Wasseroberfläche eine Adsorptionsschicht ausgeht, ein »Lösungsstrom«, (vgl. S. 134) oder nicht. Man taucht ihn also in eine Wasseroberfläche, die mit sorgfältig geglühtem Kohlepulver, Talk oder dgl. bedeckt ist; weicht das Pulver vom festen Körper zurück, entsteht also eine Adsorptionsschicht, so ist er verunreinigt. War er rein, so bewegt sich die Flüssigkit mit dem Kohlepulver ihm zu, was infolge der Zähigkeit der Fall sein muß, wenn ein fester Gegenstand in eine Flüssigkeit getaucht wird.

Die Adsorption von Dämpfen.

Bei der Adsorption von Dämpfen in der Nähe des Sättigungsdruckes ist die Benetzung zu berücksichtigen. Die Betrachtung auf S. 168, in der die Oberfläche des Adsorbens bei der Adsorption eines Gases unterhalb der kritischen Temperatur mit einer Flüssigkeitshaut überzogen ist, setzt eine Benetzung des Adsorbens durch die Flüssigkeit voraus. Benetzt die Flüssigkeit, zu der sich das Gas verdichtet, das Adsorbens nicht (oder unter Bildung eines Randwinkels), so darf man in dem früher S. 167 betrachteten Gebiet niederer Drucke keine Flüssigkeitsschicht annehmen, sondern nur eine Schicht verdichteten Dampfes. Die Adsorptionsisotherme

---

[1]) Ergebn. d. Physiologie **14**, 507 u. f. (1914); dort auch weitere Literatur.

[2]) *P. Moser*, Pogg. Ann. **56**, 177 (1842); **57**, 1 (1842); *Waidele*, Pogg. Ann. **59**, 255 (1843).

[3]) Siehe darüber u. a. *Rayleigh*, Nature **86**, 416 (1911); *Aitken*, ebendort, S. 516.

[4]) Ann. d. Physik (4), **8**, 854 (1902).

wird in diesem Druckgebiet gelten, ob die aus dem Dampf sich abscheidende Flüssigkeit benetzt oder nicht: Sie gilt ja auch oberhalb der kritischen Temperatur. Die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme für verdünnte Dämpfe ist ausschließlich für die Dämpfe benetzender Flüssigkeiten untersucht worden. Es ist aber wohl nicht daran zu zweifeln, daß sie auch für solche nicht benetzender gelten wird.

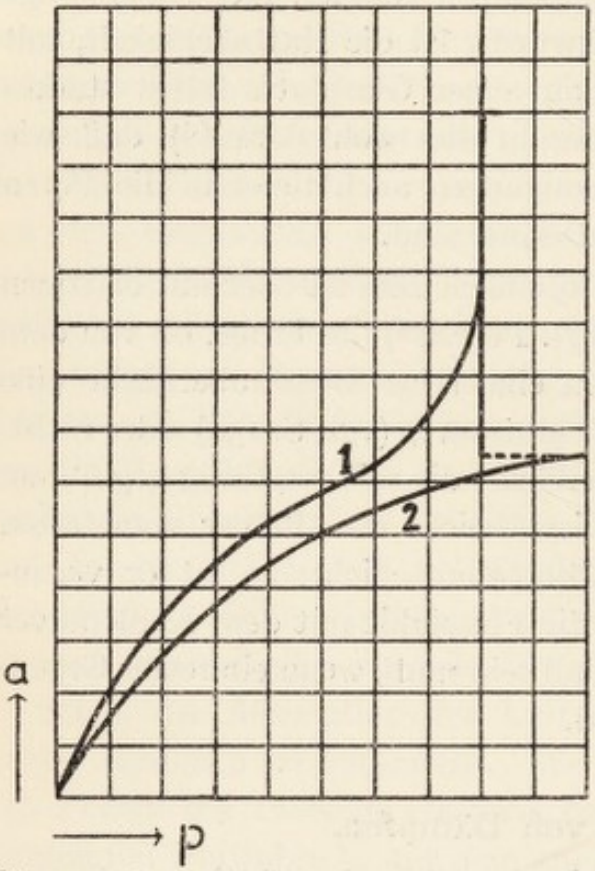


Fig. 31. Adsorptionsisothermen eines Dampfes an einer benetzbaren und einer nichtbenetzbaren Grenzfläche.

Nähert man sich dem Sättigungsdruck, so werden sich bei den Dämpfen benetzender Flüssigkeiten die Verhältnisse folgendermaßen gestalten: Je höher der Druck, um so dicker ist die in der Adsorptionsschicht enthaltene Flüssigkeitshaut[1]). Die Adsorptionsisotherme krümmt sich und nähert sich der Adsorptionssättigung. Bei dem Druck, der der Sättigung des Dampfes entspricht, scheidet sich bei einer unendlich kleinen Druckerhöhung eine endliche Flüssigkeitsmenge ab, $\frac{da}{dp}$ ist unendlich groß. Die Adsorptionsisotherme steigt also dort senkrecht nach oben und wird vorher von dem horizontalen Stück der Adsorptionssättigung aus in diesen Anstieg übergehen, wie es Kurve 1, Fig. 31 zeigt. Diese entspricht der Adsorptionsisotherme des Wassers an Baumwolle nach *Orme Masson*[2]).

Bei der Adsorption eines Dampfes einer nicht benetzenden Flüssigkeit wird einmal der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ größer sein als der einer benetzenden, weil sich der Dampf so verhält wie ein Gas oberhalb des kritischen Punktes. Eine Adsorptionssättigung wird weniger angestrebt, und es besteht die Möglichkeit, daß sich noch oberhalb des Sättigungsdruckes

[1]) Auch *Langmuir* (loc. cit., S. 165) rechnet in der Nähe der Sättigung mit einer größeren Zahl von Molekellagen.

[2]) *Orme Masson* u. *E. S. Richards*, Proc. Roy. Soc. London **78**, A, 412 (1907).

eine Übersättigung erhält, und daß sich erst, wenn diese durch geeignete Keime in der Oberfläche aufgehoben wird, die Flüssigkeit in Tropfen an der Oberfläche abscheidet; dann tritt das senkrechte Ansteigen der Isotherme ein. Im äußersten Fall hat man etwa eine Kurve wie 2 in Fig. 31; und in jedem Fall wohl eine, die unterhalb der Kurve 1 verläuft mit einem starken Anstieg erst dicht beim Sättigungsdruck.

Betrachtet man diese Erscheinungen nicht isotherm, sondern im Temperaturfeld, so erkennt man, daß bei einer benetzbaren Oberfläche der Taupunkt — die Temperatur, bei der sich Dampf an der Grenzfläche verdichtet — oberhalb der Sättigungstemperatur liegt, weil schon oberhalb derselben die Oberfläche mit einer Flüssigkeitshaut überkleidet ist. Beim Dampf einer nicht benetzenden Flüssigkeit dagegen liegt der Taupunkt unterhalb der Sättigungstemperatur, es läßt sich eine Übersättigung des Dampfes hervorrufen. In der Tat konnte *Cantor*[1]) zeigen, daß auf einer Petroleumoberfläche Wasserdampf erst merklich unterhalb der Sättigungstemperatur zu Tröpfchen verflüssigt wird. Zwischen einer nicht benetzbaren Flüssigkeitsoberfläche und der nicht benetzbaren Oberfläche eines festen Stoffes besteht in dieser Hinsicht natürlich grundsätzlich kein Unterschied.

Für eine nicht benetzbare Oberfläche ist die vollständige Adsorptionsisotherme eines Dampfes noch nicht gemessen worden, wohl aber vielfach vollständige Adsorptionsisothermen bei benetzbaren Oberflächen, so z. B. die Aufnahme von Wasser durch Baumwolle, Glaswolle, Kohle, Kieselsäuregel u. a. Die Mehrzahl dieser Beispiele entspricht nicht ganz dem einfachen Fall, den Kurve 1, Fig. 31, darstellt. Das Adsorbens ist ja bei der Kohle, den Kieselsäuregelen u. a. als ein kolloiddisperser fester Schaum anzusehen, und dies bedingt das Ausfüllen der ultramikroskopischen Kapillarräume durch die Flüssigkeit, das sich schon bei Drucken unterhalb des Sättigungsdruckes vollzieht (vgl. S. 913). Obwohl also diese Verhältnisse erst später bei den Gelen genauer erörtert werden können, so ist es zweckmäßig, sie zum Teil hier vorweg zu besprechen, soweit der Einfluß der ultramikroskopischen Kapillarräume nicht merkbar ist. Da sich dieser erst bei sehr feinen Kapillarräumen geltend macht, kann man sehr wohl Gele mit gröberen Kapillaren, wie Baumwolle usw., als einfache Beispiele für vollständige Adsorptionsisothermen gesättigter Dämpfe anführen. Wie gesagt, gleicht die Aufnahme von Wasser durch Baumwolle und durch nicht zu scharf getrocknete Glaswolle weitgehend dem in der Kurve 1, Fig. 31, dargestellten Verhalten.

[1]) Wied. Ann. **56**, 492 (1895).

Für den steil ansteigenden, gegen die p-Achse konvexen Teil dieser Adsorptionsisotherme gelten eine Reihe Regelmäßigkeiten, auf die namentlich *Trouton*[1]) hingewiesen hat. Dieser Teil ist angenähert parabolisch und läßt sich durch eine Gleichung

$$\frac{(a_s - a)^2}{100 - \frac{p}{p_s}} = \text{konstans} \tag{1}$$

wiedergeben. Hier sind p_s und a_s der Sättigungsdruck und die bei dem Sättigungsdruck adsorbierte Menge.

Wichtiger ist die Abhängigkeit der Adsorption in diesem Gebiet von der Temperatur. Die *Clapeyron-Clausiussche* Überlegung ergibt, wenn man sie, wie auf S. 182, auf die Isosteren anwendet,

$$\frac{(v_2 - v_1)\,\partial p}{w\,q_a} = \frac{\partial T}{T}. \tag{2}$$

Hier ist $v_2 - v_1$ die Volumzunahme, wenn die Menge w des Wassers vom Adsorbens verdampft. Nach dem *Boyleschen* Gestz ist

$$w = \frac{p}{p_s}\varrho_s(v_2 - v_1),$$

wo p_s der Sättigungsdruck und ϱ_s die Dampfdichte bei der Sättigung ist. Also

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{p}{p_s} \cdot \frac{\varrho_s q_a}{T}, \tag{3}$$

für den Sättigungsdruck gilt entsprechend

$$\frac{\partial p_s}{\partial T} = \frac{\varrho_s q_a}{T}, \tag{4}$$

wenn man annimmt, daß q_a praktisch den gleichen Wert hat. Dies ist statthaft, da ja nach S. 183 die Adsorptionswärme sich nur bei niedrigen Drucken stark mit der aufgenommenen Wassermenge ändert, nicht aber bei höheren Drucken. Aus den Gleichungen (3) und (4) folgt dann

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{p}{p_s}\,\frac{\partial p_s}{\partial T}. \tag{5}$$

Die Integration von Gleichung (5) lehrt, daß $\frac{p}{p_s}$ konstant ist. Die hier betrachteten isosteren p-T-Kurven sind also nicht bloß isostere Kurven, wie sie gleichen adsorbierten Mengen zugehören, sondern auch gleichzeitig isohygrometrische Kurven, wie sie *Trouton* und Frl. *Poole*[2])

[1]) *Trouton* u. Frl. *Poole*, Proc. Roy. Soc. London **77**, A, 292 (1906).
[2]) Loc. cit., unter [1]).

nennen; d. h. die gleiche adsorbierte Menge entspricht bei verschiedenen Temperaturen einem konstanten Bruchteil des Sättigungsdruckes. Isosterische und isohygrometrische Kurven decken sich[1]).

Diese Beziehung ist, wie *Trouton*[2]) betont, für die Theorie des Haar- und Darmhygrometers wichtig. Haar und Darm verhalten sich bezüglich der Adsorption von Wasserdampf wie die Baumwolle. Auch bei diesen wird also die eben abgeleitete Beziehung gelten. Daraus folgt aber, daß einer bestimmten Hygroskopizität, also einem bestimmten, relativen Wasserdampfdruck eine bestimmte, von dem Haar oder Darm adsorbierte Feuchtigkeitsmenge zugehört, unabhängig von der Temperatur. Ist die aufgenommene Feuchtigkeitsmenge eindeutig mit einer Längenänderung verbunden, so gibt das Hygrometer unabhängig von der Temperatur die richtige Feuchtigkeit an.

Bei der Aufnahme von Wasser durch Glaswolle hat man ein, wenn auch nicht rein ausgeprägtes Beispiel der Dampfadsorption an einer nicht benetzbaren Oberfläche, die aber durch die Einwirkung des Wassers in eine besser benetzbare übergeht. Erhitzt man Glas auf höhere Temperatur (150° und darüber) mit Trockenmitteln oder auch mit Wasser, so wird es schlecht benetzbar. Die schlechte Benetzbarkeit verschwindet wieder, wenn das Glas längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser in Berührung steht[3]). Es beruht dies Verhalten wohl darauf, daß die oberste Glashaut, die gut benetzbar, in Wasser gequollen ist, also aus einem alkalihaltigen Kieselsäuregel besteht. Beim Erhitzen in Gegenwart von P_2O_5 wird diese Gelhaut ausgetrocknet und schilfert ab; beim Erhitzen mit Wasser wird sie weggelöst, ohne daß die darunter befindliche Glashaut bei den höheren Temperaturen quillt, während sich bei niedrigen Temperaturen wieder Kieselsäuregel an der Oberfläche bildet.

---

[1]) *Trouton* macht auf den merkwürdigen Umstand aufmerksam, daß die Dampfdruckisotherme einer wäßrigen H_2SO_4-Lösung, in der H_2SO_4 die Rolle des Adsorbens übernimmt, der vollständigen Adsorptionsisotherme ähnelt, und daß sich auch hier die isosterischen Kurven — Dampfdruck-Temperatur-Kurven bei unveränderter H_2SO_4-Menge — mit den isohygrometrischen — Dampfdruck-Temperatur-Kurven, wenn der Dampfdruck ein konstanter Bruchteil des Sättigungsdruckes ist — decken. Ein derartiges Verhalten ist verständlich, wenn die Anziehungskraft, die das Wasser an die Baumwolle bindet, nicht grundsätzlich von der verschieden ist, die das Wasser an das Schwefelsäuremolekül bindet (vgl. auch S. 924).

[2]) Loc. cit., S. 222.

[3]) *Volkmann*, Wied. Ann. **53**, 646 (1894).

Nun fand *Trouton* [1]) einen auffallenden Unterschied zwischen dem Verhalten von Glaswolle, die man mit P_2O_5 bei gewöhnlicher Temperatur möglichst kurze Zeit getrocknet hatte, und einer Glaswolle, die im Vakuum über P_2O_5 auf 162° erhitzt worden war. Kurve 1, Fig. 32, gibt die Adsorptionsisotherme der schwach getrockneten Glaswolle, Kurve 2 die der scharf getrockneten und erhitzten; die Abszissen sind die relativen Wasserdampfdrucke, die adsorbierten Mengen sind in einem relativen Maße angegeben. Erstere unterscheidet sich nicht grundsätzlich von der eines gut

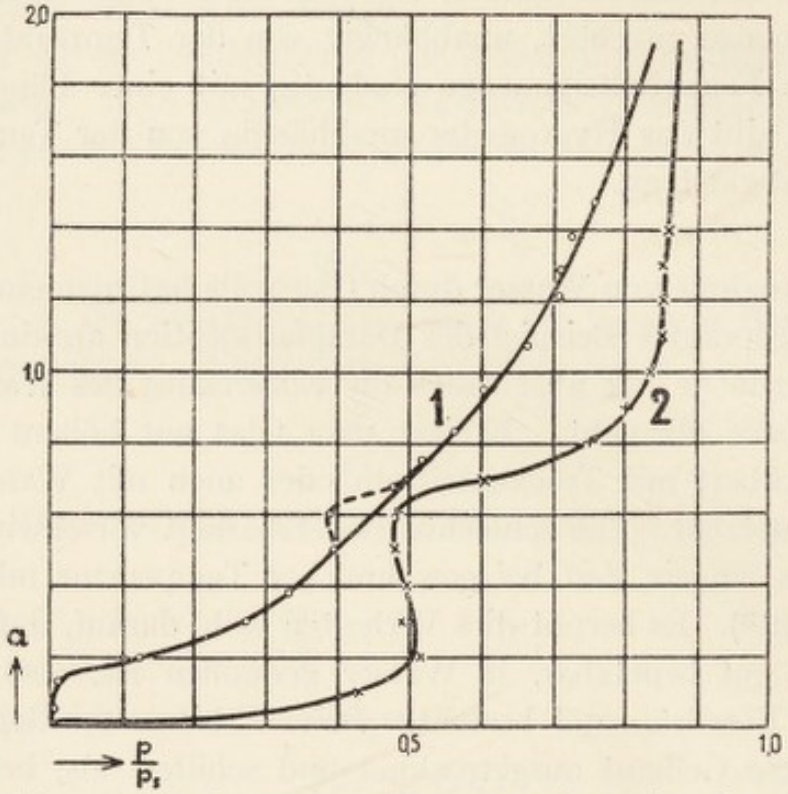


Fig. 32. Adsorptionsisothermen von Wasser an einer schwach und einer stark getrockneten Glaswolle.

benetzbaren Adsorbens, etwa der Baumwolle (Kurve 1, Fig. 31). Kurve 2, Fig. 32, dagegen entspricht bei niedrigen Drucken der Adsorptionsisotherme an einer schlecht benetzbaren Oberfläche, indem eine viel geringere Menge adsorbiert wird, weil ja in der Adsorptionsschicht keine Haut von verdichteter Flüssigkeit vorhanden ist. Dann tritt bei einem gewissen Druck geradezu eine Übersättigungserscheinung auf: Die adsorbierte Menge nimmt stark zu, während der Druck abnimmt. Es ist, als hätten sich Keime gebildet, so daß sich Wasser an der Oberfläche ausscheiden kann. Dies bedingt nun bald eine Quellung der äußersten Glasschicht und damit einen weiteren Verlauf der Adsorptionsisotherme, der in den der schwach getrockneten Glaswolle übergeht. Da die *Troutonschen* Versuche ohne Be-

[1]) Proc. Roy. Soc. London **79**, A, 383 (1907).

rücksichtigung der Benetzbarkeit ausgeführt sind, wäre ein Vergleich der Adsorptionsisothermen von Glasoberflächen, die eine bekannte Benetzbarkeit haben, nicht ohne Belang.

Die Adsorption der Dämpfe einer Reihe organischer Flüssigkeiten bis dicht an den Druck des gesättigten Dampfes haben *G. C. Schmidt* und *Hinteler* gemessen[1]). Es gilt weitgehend die gewöhnliche Adsorptionsisotherme. Die Adsorptionssättigung war wenig ausgesprochen. Der steile Anstieg erfolgt meist unmittelbar beim Druck des gesättigten Dampfes.

Die Messung der Adsorption in der Nähe und beim Sättigungsdruck ist mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Es ist ein keineswegs genügend sicheres Verfahren, das Adsorbens in einem Exsikkator auszubreiten, der am Boden eine Lösung von dem gewünschten Dampfdruck enthält. Die strenge Konstanz der Temperatur und Gleichförmigkeit des Dampfdruckes im ganzen Exsikkatorraum läßt sich durchaus nicht leicht wahren. Sicherer ist es, dafür zu sorgen, daß das Adsorbens möglichst allseits von der Flüssigkeit mit dem gewünschten Dampfdruck umgeben ist. So empfiehlt sich z. B. die von *Orme Masson*[2]) benutzte Anordnung: Das Adsorbens befindet sich in einem Tonzylinder, der ganz in die Flüssigkeit vom verlangten Dampfdruck taucht; diese darf langsam durch die Poren der Zelle ins Innere diffundieren. Bei Adsorbentien wie Baumwolle u. dgl. ist es zweckmäßig, sie um die Kugel eines Thermometers zu wickeln, der ins Innere des Tonzylinders taucht (vgl. auch S. 925).

Die Allgegenwart des Wasserdampfes bringt es mit sich, daß so gut wie alle festen Oberflächen der uns umgebenden Gegenstände mit einer adsorbierten Wasserhaut überzogen sind. *E. Warburg* und *Ihmori*[3]) haben sie für viele feste Stoffe dadurch bestimmt, daß sie an einer sehr feinen Wage die Gewichtszunahme sorgfältig getrockneter Gewichte in einer Wasserdampfatmosphäre maßen. Bei Atomgewichtsbestimmungen sind diese Wasserhäute auf festen Stoffen als Fehlerquelle zu berücksichtigen[4]). Ebenso die Adsorption der Dämpfe an den Gefäßwänden bei genauen Dampfdichtemessungen[5]).

Die eigentümliche Verschiedenheit im Verhalten von Dampf an benetzbaren und nicht benetzbaren Oberflächen ist vielfach bedeutsam. So

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 103 (1916).

[2]) *Orme Masson* u. *E. S. Richards*, loc. cit., S. 220.

[3]) Wied. Ann. **27**, 481 (1886); ferner *Ihmori*, ebendort **31**, 1006 (1887); siehe auch *Cohnstaedt*, Physik. Zeitschr. **10**, 643 (1909).

[4]) *Guye* u. *Moles*, Journ. d. Chim. Phys. **15**, 360, 405 (1917).

[5]) *Drucker* u. *Ullmann*, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 567 (1910).

beruht bei der Daguerreotypie die Bildwiedergabe darauf, daß sich Quecksilberdampf beim Sättigungsdruck auf der belichteten Jodsilberplatte verdichtet, nicht auf der unbelichteten. Während das Jodsilber ein Stoff ist, der von Quecksilber schlecht benetzt wird, so daß für die Verdichtung eine *a-p*-Kurve 2, Fig. 31 gilt, erzeugt das Licht einen besser benetzbaren Stoff — kolloiddisperses Silber (vgl. S. 1111) —, an dem sich entsprechend Kurve 1, Fig. 31, *Hg*-Dampf beim Sättigungsdruck verdichtet[1]). Es ist natürlich nicht erforderlich, daß der Unterschied so schroff ist wie zwischen Schichten schlechter und guter Benetzbarkeit; verhältnismäßig kleine Unterschiede in der Benetzbarkeit lassen sich feststellen, weil das Auge geringe Unterschiede in der Form und dem Randwinkel der abgesetzten Tröpfchen deutlich zu erkennen vermag. So läßt sich eine Veränderung der Oberfläche einer Glasplatte unter dem Einfluß des Lichtes daran bemerken, daß die belichtete Stelle als Hauchbild zutage tritt[2]).

Die Benetzungswärme.

Unter Benetzungswärme versteht man die Wärmemenge, die bei der Benetzung einer festen Grenzfläche durch eine Flüssigkeit entwickelt wird. Sie ist nichts anderes als die Adsorptionswärme von Dämpfen bei ihrem Sättigungsdruck. Man hat ihren Wert häufig bestimmt[3]), obwohl sie als integrale Adsorptionswärme (vgl. S. 181) keine sehr scharf ausgeprägte physikalische Größe ist. Ausführlichen Messungsreihen von *Gaudechon*[4]) mit verschiedenen Adsorbentien und Flüssigkeiten ist die nachfolgende Tabelle entnommen. Die Pulver waren bei 100° getrocknet, die Messung geschah bei 12—13°.

Die Versuche sprechen dafür, daß die Benetzungswärme um so größer ist, je stärker die Flüssigkeit assoziiert ist. Obwohl man keine Gewähr dafür hat, daß die verschiedenen Adsorbentien die gleiche spezifische Oberflächengröße haben, scheint doch aus diesen Werten hervorzugehen, daß sich ein Unterschied zwischen hydrophoben und hydrophilen Adsorbentien geltend macht: Bei der hydrophoben Kohle eine verhältnismäßig kleine

[1]) Wie *Hg*-Dampf wirkt auch *Cd*-Dampf [*Kalähne* u. *Federlin*, Ber. d. deutsch. physik. Ges. **16**, 931 (1914)].

[2]) Siehe die Versuche von *Waterhouse* in *Eders* Photochemie, Bd. I, 2, S. 116—118. Halle 1906.

[3]) Literaturübersicht bei *Schwalbe* [Ann. d. Phys. (4), **16**, 32 (1905)], der u. a. auch noch *Melsens* [Ann. d. chim. et de phys. (5), **3**, 522 (1874)], *Chappuis* [Wied. Ann. **19**, 21 (1883) und *Orme Masson* [Proc. Roy. Soc. London **74**, 230 (1905)] hinzuzufügen sind.

[4]) Compt. rend. **157**, 209 (1913).

Tabelle 53.

Benetzungswärme in *g*-Kalorien für 1 g Adsorbens. t = 12—13°.

Flüssigkeit	Benetzungswärme bei		
	Ton	Quarz	Zuckerkohle als Adsorbens
Wasser	12,6	15,3	3,9
Methylalkohol	11,0	15,3	11,5
Äthylalkohol	10,8	14,7	6,9
Propylalkohol	10,2	13,5	5,6
Amylalkohol	10,1	13,5	3,7
Benzylalkohol	9,3	13,5	3,7
Ameisensäure	12	14,5	etwa 12
Essigsäure	9,3	13,5	6
Buttersäure	7,8	13,5	6
Azeton	8	13,5	3,6
Chloroform	9	8	2,3
Äthyläther	5,8	8,4	1,2
Benzol	5,8	8,1	4,2
Tetrachlorkohlenstoff	1,8	8,1	1,5
Schwefelkohlenstoff	1,7	3,6	4
Kohlenwasserstoff (C_5H_{12}, C_6H_{14})	1,2	3,1	0,4

Benetzungswärme des Wassers, größere der organischen Flüssigkeiten, bei dem hydrophilen Quarzpulver und Ton gerade größere beim Wasser. Allerdings wird nicht ausdrücklich mitgeteilt, ob die Kohle überhaupt einwandfrei benetzbar war.

Parks[1]) hat durch besondere Versuche gezeigt, daß die Benetzungswärme der Grenzflächengröße proportional ist.

Bemerkenswert ist die Temperaturabhängigkeit der Benetzungswärme beim Wasser. Nach Versuchen von *Schwalbe*[2]), durch die frühere Versuche von *Junck*[3]) bestätigt wurden, ist die Benetzungswärme verschiedener Adsorbentien mit Wasser über 4° positiv, unter 4° negativ. Als feste Stoffe wurden Kieselsäure und verschiedene Sandsorten benutzt, und die Temperaturänderungen mit einem Thermoelement gemessen. Die Versuche stützen die Auffassung, daß es bei der Adsorption vor allem auf die Verdichtung in der Grenzschicht ankommt, soweit die qualitative Seite der Erscheinungen umfaßt wird, ein Ergebnis, zu dem ja auch der unverkennbare Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit und Verdichtbarkeit bei den Gasen führt. Denn da sich Wasser unter 4° mit steigender Temperatur

[1]) Phil. Mag. (6), **4**, 240 (1902).
[2]) Loc. cit. S. 226.
[3]) Pogg. Ann. **125**, 292 (1865).

zusammenzieht, so muß es sich nach einem bekannten Satz der Thermodynamik beim Verdichten abkühlen, während der positive Ausdehnungskoeffizient über 4° ein Erwärmen bedingt.

Eine weitere, experimentell noch nicht geprüfte Folgerung aus diesen Versuchen wäre noch, daß der Temperaturkoeffizient der Adsorption des Wasserdampfes unweit vom Sättigungsdruck unter 4° positiv, oberhalb negativ sein müßte.

Auf der Benetzungswärme beruht übrigens die Erscheinung[1]), daß, wenn man die Kugel eines Thermometers, die mit trockenem Flanell umwickelt ist, in den Mund nimmt, die Temperatur weit über die Körpertemperatur bis 44° steigen kann.

Allgemeines über die Adsorption gelöster Stoffe.

Die Adsorption gelöster Stoffe durch Kohle und andere feste Körper von großer Oberfläche ist seit langem bekannt. Ein Überblick über die ältere Literatur findet sich bei *W. Ostwald*[2]). Sie gleicht weitgehend der der Gase. Es gilt demgemäß in erheblichem Umfang, was auf S. 145 ausgeführt wurde. Die Lösungen, von denen zunächst bevorzugt die Rede ist, sind solche nicht dissoziierter oder nur schwach dissoziierter Stoffe, wie der Fettsäuren. Solche stark dissoziierter Stoffe wie die der Salze werden später erörtert werden. Die Adsorbentien sind wiederum meist feste Schäume, also kolloiddisperse Gebilde mit stark entwickelter innerer Grenzfläche. Es ist daher unvermeidlich, daß hier schon Erscheinungen berührt werden, die im Grunde in das Gebiet der eigentlichen Kolloidchemie gehören.

Auch hier kann man, wie für die anderen Grenzflächen, die *Gibbssche* Adsorptionsformel ableiten:

$$\mathfrak{a} = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma_{sf}}{dc}.$$

Bezüglich ihrer Prüfung gilt das gleiche, was für die Adsorption von Gasen gilt: Die Adsorption ist bequem zu messen, und daher liegen zahlreiche Messungsreihen vor, aus denen sich das $\mathfrak{a}$ bzw. eine proportionale Größe ableiten läßt. Dagegen ist wiederum die Abhängigkeit des σ_{sf} von der Konzentration in der Lösung nicht bestimmt worden, weil es an einem geeigneten Meßverfahren mangelt; es fehlt also an Angaben über den Wert $\frac{d\sigma_{sf}}{dc}$.

---

[1]) *W. Roberts*, Nature **23**, 55 (1880).

[2]) Lehrb. d. allgem. Chemie, 2. Aufl. (1890), Bd. I, S. 1093.

Die Geschwindigkeit der Adsorption in Lösungen.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit in Lösungen verhält sich gleichfalls durchaus so, wie man es nach der Theorie einer Grenzflächenverdichtung fordern sollte, und wie es sich bei der Adsorption an anderen Grenzflächen bestätigt hat (vgl. S. 169). Je reiner man die Bedingungen wählt, je weniger schwer zugängliche innere Oberfläche vorhanden ist, um so rascher ist die Adsorption. Man hat wiederum eine starke Verarmung in einer Schicht unmittelbar an der Grenzschicht und eine Zudiffusion auch aus weiter entfernten Teilen der Lösung. Bei gut gepulverten Adsorbentien stellt sich das Gleichgewicht meist in einigen Sekunden oder Minuten ein.

Quantitative Messungen von *Marc* und *Arendt*[1]) entsprechen nicht ganz unseren Voraussetzungen: Sie sind mit kolloiden Lösungen von Stärke, Albumin, Gummiarabikum, die allerdings den wahren Lösungen verhältnismäßig nahestehen, angestellt; als Adsorbens dient wesentlich Strontiumkarbonat; nur wenige Versuche sind mit Bariumkarbonat und Kohle ausgeführt. Aber man kann diese Versuche sehr wohl hier als Beispiel heranziehen, denn wenn bei den großen, langsam diffundierenden Molekülen dieser Sole das Adsorptionsgleichgewicht schnell erreicht wird, so wird dies erst recht für die geschwind diffundierenden Molekeln der wahren Lösungen gelten.

Bei diesen Messungen wurde das Adsorbens, das sich zunächst in einem dünnwandigen Glaskölbchen befand, durch einen Rührer zerschlagen und mit großer Geschwindigkeit in der Lösung verteilt. Für die Analyse konnten Proben der Flüssigkeit durch Erzeugen eines Überdruckes aus dem Gefäß herausgepreßt oder abpipettiert werden. Die Adsorptionsgeschwindigkeit nahm mit wachsender Rührgeschwindigkeit zu und war ihr einfach proportional. Bei der höchsten Rührgeschwindigkeit von 190 Umdrehungen in der Minute wurde das Gleichgewicht von Stärke an Strontiumkarbonat in etwa 5 Sekunden erreicht, bei geringeren Rührgeschwindigkeiten erhielt man Kurven wie für die Adsorptionsgeschwindigkeit in Gasen (vgl. S. 147): 80—90% des adsorbierten Stoffes wurden schnell, in 2—3 Sekunden aufgenommen, der Rest langsamer; eine steil ansteigende, dann scharf umbiegende x-t-Kurve. Bei der Adsorption von Stärke an Kohle wurde bei einer Rührgeschwindigkeit von 600 Umläufen in der Minute das Gleichgewicht in ungefähr 2 Minuten erreicht. Der Verlauf der x-t-Kurve erklärt sich so: Anfangs ist die Konzentration in dem verarmten Gebiet nahezu null, das Konzentrationsgefälle steil, kurz vor dem Erreichen des Gleich-

[1]) *Marc*, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 515 (1914); *Arendt*, Kolloidchem. Beihefte **7**, 212 (1915).

gewichtes wird es immer flacher. Die Konstanten der von *Marc* vorgeschlagenen, dreikonstantigen Formel lassen sich physikalisch noch nicht scharf deuten.

Im Einklang mit dieser Diffusionstheorie ist noch, daß die anfängliche Adsorptionsgeschwindigkeit der Konzentration in der Lösung proportional und der Temperaturkoeffizient klein ist, rund 1,1 für 10°.

Die mehrfach beschriebenen Fälle von langsamer Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes lassen sich zwanglos erklären. Entweder hat man es wirklich mit einer Adsorption zu tun, aber das Adsorbens besitzt als kolloiddisperser fester Schaum eine so stark entwickelte, bloß durch feinste Poren zugängliche innere Oberfläche, daß die Diffusion durch diese Poren nur langsam erfolgen kann; oder man hat statt der reinen Adsorption eine Sorption und damit ein Hineindiffundieren des adsorbierten Stoffes in das Innere des Adsorbens, d. h. eine Verteilung desselben zwischen den Molekülen des Adsorbens bzw. eine chemische Reaktion. Es kann sich natürlich auch um eine Vereinigung dieser Erscheinungen handeln. Und es ist schwer, ja vielleicht willkürlich zu unterscheiden, ob man es mit einer Adsorption an einer inneren Oberfläche oder mit einer festen Lösung zu tun hat.

Als Adsorptionsgeschwindigkeit, die durch den Bau des Adsorbens stark verlangsamt ist, wird man z. B. die Versuche von *Lagergren*[1]), *Siegrist*[2]), *G. Dreyer* und *Douglas*[3]) u. a.[4]) ansehen. Die Kokosnußkohle zeichnet sich durch eine dichte Struktur aus. Dies äußert sich bei der Benetzung darin, daß feine Luftbläschen viele Minuten lang aus einem Körnchen herausperlen; dementsprechend stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht mit Bernsteinsäure, Jod und Farbstoffen erst nach einigen Stunden ein, während dazu bei den meisten anderen Holz- und Tierkohlen nur Minuten nötig sind[5]). Da unter diesen Bedingungen die gleichmäßig starke Verarmung der Schicht vor der Adsorptionsschicht viel länger erhalten bleibt, läßt sich die Geschwindigkeit anfangs über eine ziemlich lange Zeit als

---

[1]) Bihg. t. K. Svenska Ak. Hand. **24**, 2, Nr. 4 u. 5 (1899) (Adsorptionsgeschwindigkeit von Bernsteinsäure an Tierkohle).

[2]) Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption. Diss. Lausanne 1910. S. 15—16. (Adsorptionsgeschwindigkeit von Farbstoffen an Kohle und Wolle.)

[3]) Proc. Roy. Soc. London **82**, B, 168 (1910) (Adsorptionsgeschwindigkeit von Agglutinin an Bakterien und Kohle, Trypsin an Kohle u. a. m.).

[4]) Siehe auch *G. C. Schmidt*, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 704 u. folg. (1910); **77**, 646 u. folg. (1911).

[5]) Noch unveröffentlichte Versuche von *H. Fischer*.

Diffusionsgeschwindigkeit mit konstantem Konzentrationsgefälle nach einer Reaktionsgleichung erster Ordnung berechnen (z. B. die Versuche von *Lagergren*).

Ähnlich ist der zeitliche Verlauf bei einer Sorption, nur daß hier die Adsorption an der Grenzfläche schnell erfolgt, langsam die Diffusion ins Innere, die sich bei praktisch konstantem Konzentrationsgefälle vollzieht. Versuche, bei denen man durchaus neben einer Adsorption mit einer festen Lösung rechnen möchte, sind die von *Mc Bain*[1]) über die Aufnahme von Jod durch Kohle in organischen Lösungsmitteln, wie Toluol u. a. m. Über 11 Jahre hin wurde eine dauernde Abnahme der Jodkonzentration verfolgt, und doch stellen sich anfänglich nach 24 Stunden die Endzustände ganz umkehrbar ein. Für diese gilt auch die gewöhnliche Adsorptionsisotherme weitgehend, während sich die Konzentrationsabhängigkeit im Laufe der Zeit wohl infolge der Bildung einer festen Lösung verändert. Daß dabei kein chemischer Vorgang in merklichem Betrage stattfand, wurde besonders nachgewiesen. *v. Georgievics* und *Dietl*[2]) betrachten — wahrscheinlich mit Recht — die Aufnahme von Säuren durch Wolle als eine Sorption und finden einen Parallelismus mit dem Diffusionskoeffizienten und einem verhältnismäßig kleinen Temperaturkoeffizienten von 1,5 für 10°.

Sie beobachteten in Übereinstimmung mit früheren Angaben *W. Ostwalds*[3]), daß sich das Adsorptionsgleichgewicht rascher einstellt, wenn man aus einer konzentrierten Lösung adsorbieren läßt und dann verdünnt, als bei der unmittelbaren Einstellung des Gleichgewichtes von einer verdünnten Lösung aus. Dies erklärt sich wohl folgendermaßen: Nach der Adsorptionsisotherme, die auch für die Adsorption in Lösungen gilt (vgl. S. 232), verändert sich die adsorbierte Menge verhältnismäßig wenig mit der Konzentration in der Lösung. Verdünnt man diese also, so braucht nur eine ziemlich kleine Menge adsorbierten Stoffes vom Adsorbens in die Lösung zurückzutreten. Die Grenzfläche, die in freiem Austausch mit der Lösung steht, ist groß genug, um diese Menge rasch herzugeben — wie bei den Versuchen mit Gasen nach *Mc Bain* (vgl. S. 149) —. Der Austausch im Innern des Adsorbens betrifft so kleine Mengen, daß sie sich im Laufe der Zeit kaum noch in der Konzentration der Lösung geltend machen. Daß die Erreichung des Gleichgewichtes bei der ersten Zugabe der Lösung zum Adsorbens längere Zeit braucht, liegt nun daran, daß die innere Grenz-

---

[1]) Trans. Faraday Soc. **14**, Teil 3 (1919).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 669 (1914); Wien. Monatshefte **35**, 643 (1914); *Dietl*, Kolloidchem. Beihefte **6**, 127 (1914); Wien. Monatshefte **35**, 795 (1914).

[3]) Lehrb. d. allgem. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 1097—1098.

fläche des Adsorbens dann noch überhaupt keinen adsorbierten Stoff enthält; diese gesamte Menge ist selbstverständlich groß genug,um sich in der längeren Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes bemerkbar zu machen. Hat man nur leicht zugängliche innere Oberflächen und keine Sorption, so verschwindet natürlich diese Verschiedenheit.

Die Adsorptionsisotherme in verdünnten Lösungen.

Wie für die Adsorption der Gase gilt auch für die Adsorption in verdünnten Lösungen allgemein die gewöhnliche Adsorptionsisotherme

$$a = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}. \qquad (1)$$

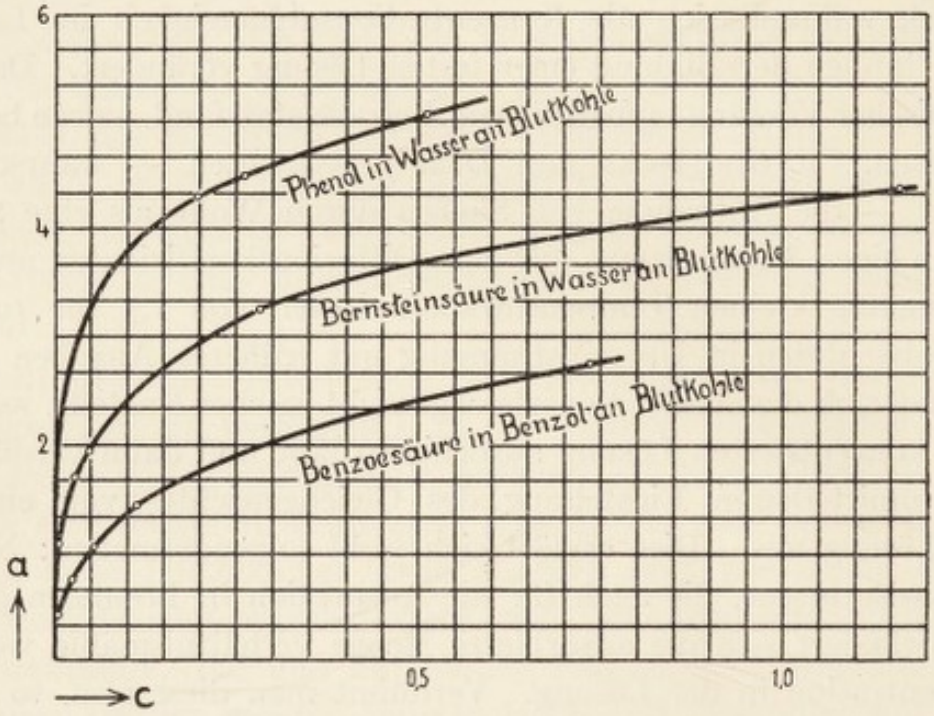


Fig. 33a. Adsorptionsisothermen von Lösungen.

Hier ist c die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung nach der Adsorption. Die übrigen Größen haben die auf S. 151 angegebene Bedeutung. Für weitaus die meisten Lösungen — wäßrige Lösungen nicht- oder schwachdissoziierter Stoffe, ja auch stark dissoziierter Stoffe, Lösungen in Benzol, Alkoholen, Äther, konzentrierter Schwefelsäure sind untersucht worden — für die verschiedensten Adsorbentien (Kohle, Wolle, Seide, Kieselgur, Arsentrisulfid u. a. m.) hat sich die genannte Gleichung als gültig erwiesen[1]). Sie

[1]) Siehe namentlich *G. C. Schmidt*, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 56 (1894); *v. Georgievics*, Wien. Monatshefte **15**, 705 (1894); *Appleyard* u. *Walker*, Journ. Chem. Soc. **69**, 1334 (1896); *Freundlich*, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 385 (1907); **73**, 385 (1910).

läßt sich unter Umständen auch noch bei äußerst verdünnten Lösungen anwenden. *Trümpler*[1]) zeigte, daß sich die Adsorption von Fluoreszein in wäßrig-alkalischer Lösung an Tierkohle bis zu einer Konzentration von 0,000001 g (= 0,003 Mikromol i. L.) mit ihr darstellen läßt. In den Fig. 33 *a* und *b* sind für eine Reihe von Lösungen die *a*-*c*-Kurven einerseits, die lg *a*-lg *c*-Kurven anderseits eingetragen, *c* in Mol i. L., *a* in Millimol auf das Gramm Adsorbens. Daß die Kurven im logarithmischen Netz nahezu geradlinig sind, ist, wie bekannt, ein Beweis für das Gelten der Adsorptionsisotherme. Es sei bemerkt, daß *a* immer die adsorbierte Menge gelösten

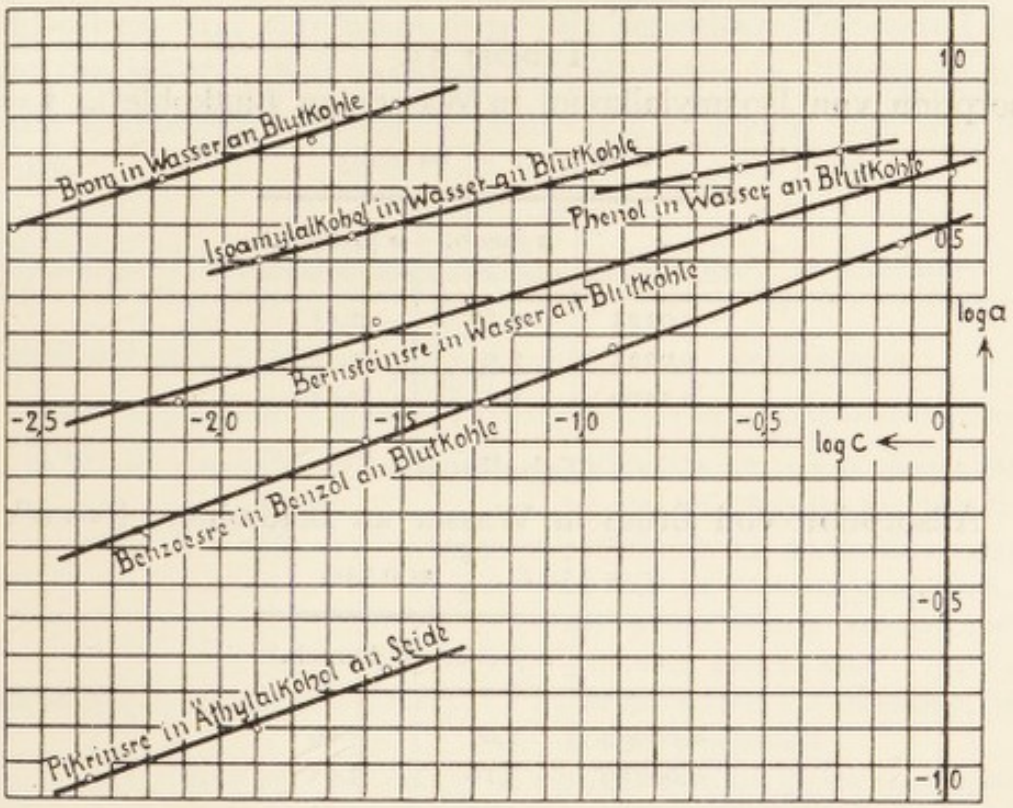


Fig. 33b. Adsorptionsisothermen von Lösungen im logarithmischen Netz.

Stoffes auf die Mengeneinheit des Adsorbens bedeutet. Die nachfolgenden Tabellen, die außer Tab. 54 und 55 eigenen Versuchen entnommen sind, und in denen die auf Grund der Gleichung berechneten *a*-Werte neben den experimentell gefundenen stehen, sind ein weiterer Beleg für das Bestehen des genannten Gesetzes. Die Konzentration *c* ist in Mol i. L., die adsorbierte Menge *a* in Millimolen auf das Gramm Kohle angegeben.

Adsorptionsversuche in Lösung sind einfach auszuführen: Man schüttelt die gewogene Menge des Adsorbens mit einem abgemessenen Volumen einer Lösung bekannten Gehaltes, entfernt das Adsorbens, indem man es sich absetzen läßt oder abzentrifugiert und bestimmt dann die Konzentra-

[1]) Kolloidzeitschr. **15**, 10 (1914).

Tabelle 54.

Adsorption von Azeton in Wasser an Blutkohle[1]).

$\alpha = 5{,}12$; $\frac{1}{n} = 0{,}52$; $t = 18°$.

c	a (beob.)	a (berech.)
0,00234	0,208	0,219
0,01465	0,618	0,569
0,04103	1,075	1,03
0,08862	1,50	1,45
0,17759	2,08	2,08
0,26897	2,88	2,59

Tabelle 55.

Adsorption von Isoamylalkohol in Wasser an Blutkohle[2]). $t = 15°$.

$\alpha = 7{,}93$; $\frac{1}{n} = 0{,}263$.

c	a (beob.)	a (berech.)
0,0125	2,52	2,51
0,0225	2,95	2,92
0,1100	4,45	4,44

Tabelle 56.

Adsorption von Brom in Wasser an Blutkohle. $t = 0°$.

$\alpha = 23{,}12$; $\frac{1}{n} = 0{,}340$.

c	a (beob.)	a (berech.)
0,00092	2,07	2,19
0,00259	3,10	3,01
0,00669	4,27	4,15
0,01708	5,44	5,73
0,02975	6,80	6,87

Tabelle 57.

Adsorption von Benzoesäure in Benzol an Blutkohle. $t = 25°$.

$\alpha = 3{,}243$; $\frac{1}{n} = 0{,}396$.

c	a (beob.)	a (berech.)
0,00618	0,437	0,445
0,02500	0,780	0,767
0,05313	1,04	1,04
0,1177	1,44	1,41

[1]) *L. Michaelis* u. *Rona*, Biochem. Zeitschr. **15**, 196 (1908).

[2]) *van Duin*, Kolloidzeitschr. **17**, 129 (1915).

tion von neuem. Die Menge des Adsorbens und das Volumen der Lösung wählt man zweckmäßig so, daß möglichst eine Konzentrationsabnahme von 30—60% eintritt. Der Temperatureinfluß ist im allgemeinen so gering, daß man meist eines Thermostaten entraten kann.

Daß sich auch hier gut definierte Gleichgewichte einstellen, ist natürlich bei den vorangehenden Überlegungen vorausgesetzt. Experimentell bestätigte sich diese Annahme in aller Strenge. In der nachfolgenden Tabelle finden sich einige Versuche, bei denen einmal die Lösung ohne weiteres zum Adsorbens gegeben wurde; ein anderes Mal brachte man die doppelt konzentrierten Lösungen zum Adsorptionsgleichgewicht mit derselben Menge Adsorbens und verdünnte dann mit demselben Volumen Lösungsmittel auf die Hälfte. Hat man gut sich einstellende Gleichgewichte, so müssen die Endkonzentrationen in beiden Fällen gleich sein, was durchaus zutrifft.

Tabelle 58.
Gleichgewichtseinstellung bei der Adsorption in Lösung.

Lösungsmittel und gelöster Stoff	$c\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$	Bemerkungen
Essigsäure in Wasser ($t = 25°$). .	0,06078	1 g Blutkohle mit 100 cm einer 0,0688 mol. Lösung 20,5 Stunden geschüttelt.
» » » ($t = 25°$). .	0,06064	1 g Blutkohle mit 50 cm einer 0,1376 mol. Lösung 21 Stunden geschüttelt, dann mit 50 cm Wasser versetzt und noch 3 Stunden geschüttelt.
Benzoesäure in Benzol ($t = 25°$) .	0.1177	1 g Blutkohle mit 100 cm einer 0,1321 mol. Lösung geschüttelt.
» » » ($t = 25°$) .	0,1179	1 g Blutkohle mit 50 cm einer 0,2642 mol. Lösung geschüttelt, nach 2 Stunden mit 50 cm Benzol versetzt und nochmal geschüttelt.

Der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 0,5 (siehe Tab. 59). Er ist also in der Regel kleiner als bei der Gasadsorption.

Noch eine eigentümliche Gesetzmäßigkeit ist zu erwähnen[1]), die durch die Formel (1) nicht umfaßt wird. Sie hat, wie man sehen wird, gewisse theoretische Bedenken, erweist sich aber bei der praktischen Messung der Adsorption oft als bequem und enthält Formel (1) als besonderen Fall.

[1]) Siehe *Freundlich*, loc. cit., S. 232. Weitere Bestätigungen dieser Gesetzmäßigkeit u. a. bei *Aberson*, Kolloidzeitschr. **10**, 13 (1912); *Gustafson*, Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 397 (1916).

Tabelle 59.

Wert der Adsorptionsexponenten $\frac{1}{n}$.

Adsorbens	Lösungsmittel	Adsorptiv	$\frac{1}{n}$	Beobachter
Blutkohle	Wasser	Ameisensäure	0,451	*Freundlich* [1]
»	»	Essigsäure	0,425	»
»	»	Propionsäure	0,394	»
»	»	Buttersäure	0,301	»
»	»	Monochloressigsäure	0,363	»
»	»	Bernsteinsäure	0,243	»
»	»	Benzoesäure	0,338	»
»	»	Pikrinsäure	0,240	»
»	»	Chlor	0,297	»
»	»	Brom	0,340	»
»	»	Phenylthioharnstoff	0,245	*Freundlich* u. *Bjercke* [2]
»	»	Azeton	0,52	*L. Michaelis* u. *Rona* [3]
»	»	Traubenzucker	0,474	*R. O. Herzog* [4]
»	»	Fruchtzucker	0,539	»
»	»	Isobutylalkohol	0.555	*van Duin* [5]
»	»	Isoamylalkohol	0,263	»
»	Benzol	Essigsäure	0,419	*Freundlich* [1]
»	»	Benzoesäure	0,416	»
»	Äthyläther	»	0,455	»
»	»	Brom	0,263	»
»	konz. Schwefelsäure	»	0,351	»
Tierkohle	Alkohol	Jod	0,324	*Davis* [6]
»	Chloroform	»	0,336	»
»	Benzol	»	0,311	»
Seide	Wasser	Pikrinsäure	0,347	*Appleyard* u. *Walker* [7]
»	Alkohol	»	0,363	»

Wenn man eine gegebene Ausgangslösung, in der y Mol eines Stoffes im Volumen v gelöst sind, mit wechselnden Mengen m des Adsorbens versetzt, so erhält man verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen c. Bei gegebenem y hängt das c offenbar vom Verhältnis der Mengen der beiden Phasen v und m ab. Trägt man für ein gegebenes y die c-m-Kurve auf, so erhält man eine logarithmische Kurve: c nimmt mit steigendem m logarithmisch ab, die adsorbierten

[1]) Loc. cit., S. 232.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 1 (1916).

[3]) Biochem. Zeitschr. **15**, 196 (1908).

[4]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 79 (1909); siehe über die Adsorption von Zucker auch *Rona* u. *L. Michaelis*, Biochem. Zeitschr. **16**, 489 (1909).

[5]) Kolloidzeitschr. **17**, 123 (1915).

[6]) Journ. Chem. Soc. **91**, 1666 (1907).

[7]) Loc. cit., S. 232.

Mengen x nehmen mit steigendem m logarithmisch zu. Es gilt die Differentialgleichung

$$dx = \lambda \frac{y - x}{v} dm, \tag{2}$$

in der λ eine Konstante ist und die integriert

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{y}{y - x} \tag{3}$$

ergibt. Wie weit diese Gesetzmäßigkeit gilt, zeigen die beiden Tabellen 60 und 61, in denen einmal nur das m, das andere Mal m und v variiert sind.

Tabelle 60.

λ-Werte für die Adsorption von Essigsäure in Wasser an Blutkohle. $t = 25^0$.

$y = 6{,}5175$ Millimol in $v = 50$ cm enthalten.

m (in Grammen)	$y - x$ (in Millimolen)	λ
0,187	6,3084	8,71
0,338	6,1267	9,15
0,765	5,6539	9,29
1,234	5,2100	9,06
1,957	4,5780	9,02
3,445	3,5946	8,63

Tabelle 61.

λ-Werte für die Adsorption von Essigsäure in Wasser an Blutkohle. $t = 25^0$.

m (in Grammen)	v (in cm)	in denen y	bzw. $y - x$ Millimole enthalten waren	λ
0,689	50	10,458	9,553	6,57
1,577	100	20,916	18,812	6,72
1,647	150	31,374	29,101	6,85
3,020	200	41,832	37,830	6,66

Die Differentialgleichung (2) ist die denkbar einfachste, wenn sich ein gelöster Stoff zwischen zwei Phasen verteilt: Die bei Vermehrung der zweiten Phase, der Adsorptionsschicht, in diese übertretende Menge des gelösten Stoffes dx ist der Konzentration in der Lösung $\frac{y - x}{v}$ proportional. Fragt man sich, unter welchen Bedingungen etwa im Vergleich mit der Verteilung nach dem *Henryschen* Satz eine derartige Differentialgleichung herauskommen würde, so

stellt sich folgendes heraus: Differenziert man die Gleichung, die nach dem *Henryschen* Satz gelten würde,

$$\frac{\frac{x}{m}}{\frac{y-x}{v}} = \lambda,$$

so erhält man

$$dx = \lambda \frac{y-x}{v} \cdot \frac{v}{v+\lambda m} dm. \tag{4}$$

Der Unterschied zwischen den Formeln (2) und (4) besteht darin, daß sich in Formel (4) das Volumen beider Phasen in gleichem Sinne geltend macht, ein Ausdruck dafür, daß die *van 't Hoffschen* Gesetze in beiden Phasen herrschen. Bei der Adsorption ist es — unter den Bedingungen, unter denen Gleichung (2) gilt — nicht der Fall. Das Volumen der Adsorptionsschicht tritt nicht mit der gleichen Funktion in Wirkung wie das der Lösung. Der adsorbierte Stoff geht in einen Zustand über, in dem es auf das Volumen, in dem er sich befindet — innerhalb gewisser Grenzen — nicht ankommt[1]).

Wird Formel (2) insofern verständlich, so bleibt doch folgendes aufzuklären: Man kann nach Gleichung (2) und (3) die Beziehung zwischen der adsorbierten Menge $a = \frac{x}{m}$ und der Konzentration in der Lösung $c = \frac{y-x}{v}$ durch eine einzige Konstante λ darstellen, während die Adsorptionsisotherme zwei fordert. Diesen von *Mc Bain*[2]) hervorgehobenen Widerspruch hat *Masius*[3]) aufgeklärt: Bildet man aus Gleichung (3) den Differentialquotienten

$$\frac{d \ln a}{d \ln c} = \frac{d \ln \frac{x}{m}}{d \ln \frac{y-x}{v}} = \frac{\frac{x}{y} - \left(1 - \frac{x}{y}\right) \ln \frac{1}{1-\frac{x}{y}}}{\frac{x}{y} \ln \frac{1}{1-\frac{x}{y}}},$$

so sollte er der Adsorptionsisotherme gemäß konstant gleich $\frac{1}{n}$ sein. Das ist er nicht. Er ist vielmehr vom Verhältnis $\frac{x}{y}$ abhängig. Aber es zeigt sich, daß er in einem Bereich von $\frac{x}{y} = 0{,}05$ bis $\frac{x}{y} = 0{,}50$ praktisch konstant $= 0{,}48$ ist. Weil $\frac{1}{n}$ meist nur wenig von 0,5 verschieden ist und man die Versuche gewöhnlich so ausführt, daß etwa 50% des gelösten Stoffes adsorbiert werden, nur deshalb ist Formel (3) so weitgehend erfüllt.

---

[1]) Man kann nicht etwa λm neben v vernachlässigen. Denn wenn auch das wahre Oberflächenvolum v_ω, in dem der adsorbierte Stoff enthalten und das dem m proportional ist, sehr klein, so müßte man ein ebensovielmal größeres λ berücksichtigen, wenn man mit v_ω statt mit m rechnete.

[2]) Journ. Chem. Soc. **91**, 1683 (1907).

[3]) Über die Adsorption in Gemischen. Diss. Leipzig 1908. S. 48 u. folg.

Nimmt man verschiedene Anfangskonzentrationen y, so erhält man in der Tat verschiedene λ-Werte, die mit y durch eine Gleichung

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{y}{y-x} = \beta \left(\frac{y}{v}\right)^{-\frac{1}{p}} \tag{5}$$

verknüpft sind. Wie weit sie gültig ist, zeigt nachfolgende Tabelle.

Tabelle 62.

Adsorption von Essigsäure in Wasser an Blutkohle.

$\beta = 2{,}999$; $\frac{1}{p} = 0{,}526$; $t = 25°$.

$\frac{y}{v}$ Mol. i. L.	λ (beob.)	λ (berech.)
0,02622	20,8	21,0
0,04705	16,2	15,4
0,08078	11,5	11,5
0,15040	8,30	8,30
0,30209	5,54	5,65
0,52419	4,11	4,24

$\frac{1}{p}$ ist jetzt die zweite Konstante. Wie sie mit dem $\frac{1}{n}$ der Adsorptionsisotherme verknüpft ist, und daß tatsächlich Gleichung (5) in diese übergehen kann, wird klar, wenn man Formel (5) auf beiden Seiten in Reihen entwickelt. Man findet

$$\frac{x}{m} = \beta \left(\frac{y-x}{v}\right)^{1-\frac{1}{p}} \cdot \frac{1 + \left(1 - \frac{1}{p}\right)\frac{x}{y} \cdots}{1 + \frac{1}{2}\frac{x}{y} \cdots}.$$

Vernachlässigt man die höheren Glieder und bedenkt, daß $\frac{y-x}{v} = c$ ist, so ergibt sich die gewöhnliche Adsorptionsisotherme

$$\frac{x}{m} = a = \beta c^{1-\frac{1}{p}}.$$

Es ist also $\beta = a$ und $1 - \frac{1}{p} = \frac{1}{n}$. Man setzt also bei der λ-Formel die Adsorptionsisotherme gewissermaßen stückweise mit Hilfe der Verteilungskonstanten λ zusammen, die sich nur in einem gewissen Bereich von Adsorptionsbeträgen, und nur, wenn $\frac{1}{n}$ nicht zu sehr von 0,5 verschieden ist, anwenden lassen.

Trotz dieser Bedenken gegen die λ-Formel bietet sie insofern Vorteile, als sie in einfacher Weise bei einer Lösung gegebener Anfangskonzentration und bei bekannter Menge Adsorbens und bekanntem Volumen die Gleichgewichtskonzentration und adsorbierte Menge vorauszuberechnen gestattet.

Einen nicht so allgemeinen, aber sonst zweckmäßigen Weg zur Lösung der Frage: Wie berechnet man die Gleichgewichtskonzentration aus der Anfangskonzentration, hat *Mecklenburg*[1]) angegeben. Es ist die Summe von adsorbierter Menge x und der Gleichgewichtsmenge in der Lösung $y - x$ stets gleich der Anfangsmenge y. Zeichnet man die Adsorptionsisotherme bei konstantem Volumen und konstanter Menge Adsorbens in ein x-$(y-x)$-Netz ein und trägt y auf den beiden Koordinatenachsen ab, so schneidet die Hypotenuse des durch Verbinden dieser beiden Punkte erhaltenen gleichschenkligen rechtwinkligen Dreieckes die Adsorptionsisotherme in einem Punkt, siehe Fig. 34, der die für die Adsorption zu stellenden Forderungen erfüllt und deren Abszisse die im Gleichgewicht in der Lösung vorhandene Menge des gelösten Stoffes angibt.

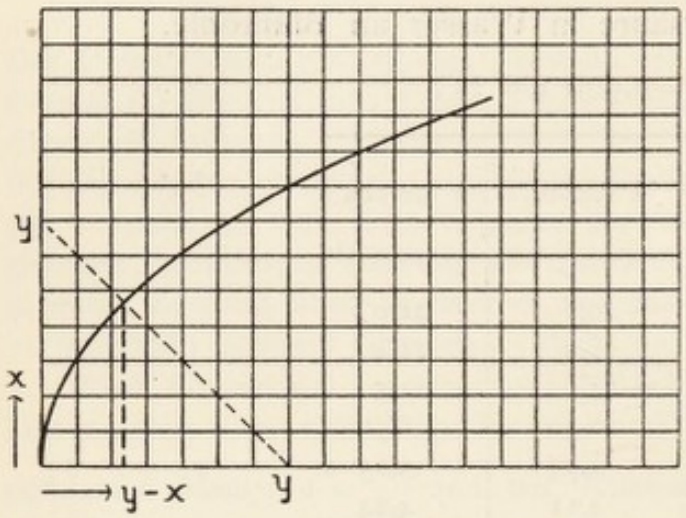


Fig. 34. Bestimmung der adsorbierten Menge aus der Anfangskonzentration.

Mit Hilfe der λ-Formel läßt sich bequem ein bestimmter Fall von Adsorption ableiten, den *Lockemann*[2]) und seine Mitarbeiter berücksichtigt haben. Sie maßen bei der Adsorption von arseniger Säure durch Eisenhydroxyd die Totaladsorption; d. h. sie bestimmten die Menge Adsorbens m_T, die nötig war, um bei konstantem Lösungsvolumen den gelösten Stoff gerade vollständig zu adsorbieren. Die hierbei beobachtete Gleichung

$$m_T = K x^{\frac{1}{p}} \tag{6}$$

läßt sich folgendermaßen aus der λ-Formel ableiten: Es soll stets x ein gleicher, sehr großer Bruchteil von y sein, was angenähert richtig sein wird. Dann ist, da $\ln \frac{y}{y-x}$ und v konstant sind, nach Gleichung (3) m_T dem reziproken Wert von λ proportional. Also

$$m_T = \frac{\text{konst.}}{\lambda}. \tag{7}$$

---

[1]) Naturwissenschaftl. Wochenschr. **15**, 409 (1916).

[2]) *Lockemann* u. *Paucke*, Kolloidzeitsehr. **8**, 273 (1911); *Lockemann* u. *Lucius*, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 735 (1913).

Schreibt man nun Gleichung (5) in der Form

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{y}{v}\right)^{\frac{1}{p}},$$

so geht sie in Gleichung (6) über, wenn man Formel (7) einsetzt, den Unterschied zwischen der adsorbierten Menge x und der Anfangsmenge vernachlässigt, v konstant läßt und die konstanten Größen zu einer einzigen vereinigt.

Die Adsorption in konzentrierten Lösungen.

Die Adsorption in konzentrierten Lösungen fordert, wie *A. M. Williams*[1]) vor allem betont hat, eine andere Betrachtungsweise; es müssen dabei einige Umstände berücksichtigt werden, die man in verdünnten Lösungen unbedenklich vernachlässigen kann. Einmal darf das Volumen der Lösung nach der Adsorption nicht ohne weiteres dem vor der Adsorption gleichgesetzt werden. Dann ist streng genommen stets damit zu rechnen, daß auch das Lösungsmittel adsorbiert wird, und je mehr man sich bei konzentrierten Lösungen dem Gebiet nähert, in dem das Lösungsmittel im Unterschuß vorhanden ist, und man es als gelösten Stoff ansehen kann, um so mehr kommt dieser Umstand in Frage.

Wir betrachten jetzt eine volle Adsorptionskurve, also von der Adsorption des Stoffes B im Lösungsmittel A beginnend bis zu der des Stoffes A im Lösungsmittel B. Mit *Williams* beziehen wir alles auf das Gewicht, nicht auf das Volumen. In 1 g der Lösung seien vor der Adsorption γ_0 g des gelösten Stoffes B enthalten, nach der Adsorption γ g. Haben wir G g der Lösung und nehmen wir zunächst an, das Lösungsmittel werde nicht mit adsorbiert, so ist die adsorbierte Menge des gelösten Stoffes

$$X' = G\gamma_0 - G\frac{1-\gamma_0}{1-\gamma}\cdot\gamma = G\frac{\gamma_0-\gamma}{1-\gamma}. \qquad (1)$$

$G \cdot \frac{1-\gamma_0}{1-\gamma}$ ist offenbar das Gewicht der Lösung nach der Adsorption, wenn das Lösungsmittel nicht adsorbiert wird. Bei verdünnten Lösungen kann γ neben 1 vernachlässigt werden, und die adsorbierte Menge ist, wie sonst immer berechnet wurde, gleich $G(\gamma_0 - \gamma)$.

Nun sollen Y g des Lösungsmittels A adsorbiert werden. Die scheinbare Adsorption des gelösten Stoffes X' ist dann kleiner als die wahre Adsorption X, denn durch die Adsorption des Lösungsmittels ist die Lösung nach der Adsorption entsprechend konzentrierter und X' nach Gleichung (1) berechnet, wird kleiner ausfallen. Die Differenz von X

[1]) Medd. fr. K. Vet. Akad. Nobelinst. (2), Nr. 27 (1913).

und X' entspricht offenbar der Menge gelösten Stoffes, die in der Lösung auf die Lösungsmittelmenge Y kam. Diese beträgt $Y\frac{\gamma}{1-\gamma}$. Wir haben also die Gleichung

$$X - X' = Y\frac{\gamma}{1-\gamma}$$

oder

$$X' = X - Y\frac{\gamma}{1-\gamma}. \qquad (2)$$

X und Y sind uns in dieser Gleichung unbekannt, während wir die scheinbare Adsorption X' stets nach Gleichung (1) berechnen können.

X und Y sind auch immer positiv, während X' positiv und negativ sein kann. Wir sprechen demgemäß von einer positiven Adsorption, wenn $X > Y\frac{\gamma}{1-\gamma}$ oder $\frac{X}{Y} > \frac{\gamma}{1-\gamma}$, von einer negativen Adsorption, wenn $X < Y\frac{\gamma}{1-\gamma}$ oder $\frac{X}{Y} < \frac{\gamma}{1-\gamma}$ ist. Man hat eine scheinbare Adsorption 0, wenn Lösungsmittel und gelöster Stoff in demselben Verhältnis adsorbiert werden, wie sie ursprünglich in der Lösung vorhanden waren, wenn also $\gamma_0 = \gamma$ und $\frac{X}{Y} = \frac{\gamma}{1-\gamma}$. Man sieht ein, daß die positive Adsorption des Stoffes B einer negativen des Lösungsmittels A und eine negative von B einer positiven von A entspricht.

Um einen Einblick zu gewinnen in den wahrscheinlichen Verlauf von X' in seiner Abhängigkeit von γ, kann man von der wahrscheinlichen Gestalt der Grenzflächenspannungs-Konzentrationskurve ausgehen, wie sie Fig. 11 darstellt. Nimmt man an, daß die σ-c-Kurve ein Minimum hat, so erniedrigt sowohl der Stoff B die Grenzflächenspannung von A wie Stoff A die Grenzflächenspannung von B. Es wird also sowohl B in A positiv adsorbiert wie A in B. Da wir nur die Adsorption von B in A im Auge haben, so bedeutet positive Adsorption von A in B negative von B in A in dem Konzentrationsgebiet unweit des reinen Lösungsmittels B. Wir haben also an der A-Seite zunächst den Anstieg der adsorbierten Menge gemäß dem gewöhnlichen Anstieg der Adsorptionsisotherme, an der B-Seite eine negative Adsorption, die um so größer wird, je mehr wir uns B nähern, letzteres deshalb, weil in Gleichung (1) der Nenner mit wachsender Konzentration immer kleiner wird, nicht etwa wegen eines Anwachsens oder überhaupt bemerkenswert großer negativer Werte von $(\gamma_0 - \gamma)$. Die beiden Kurvenäste verbunden geben also ein Kurvenbild, wie es Fig. 35 darstellt: Die Adsorptionskurve erreicht ein Maximum und schneidet die Abszissenachse in einem gewissen Abstand von B. Dieser Schnittpunkt

bedeutet eine Adsorption o im Einklang mit dem eben erwähnten Fall, daß Lösungsmittel und gelöster Stoff in demselben Verhältnis adsorbiert werden, in dem sie in der Lösung vorhanden sind. Der Endpunkt der Kurve auf der *B*-Seite muß unbestimmt gelassen werden; denn bei eigentlichen

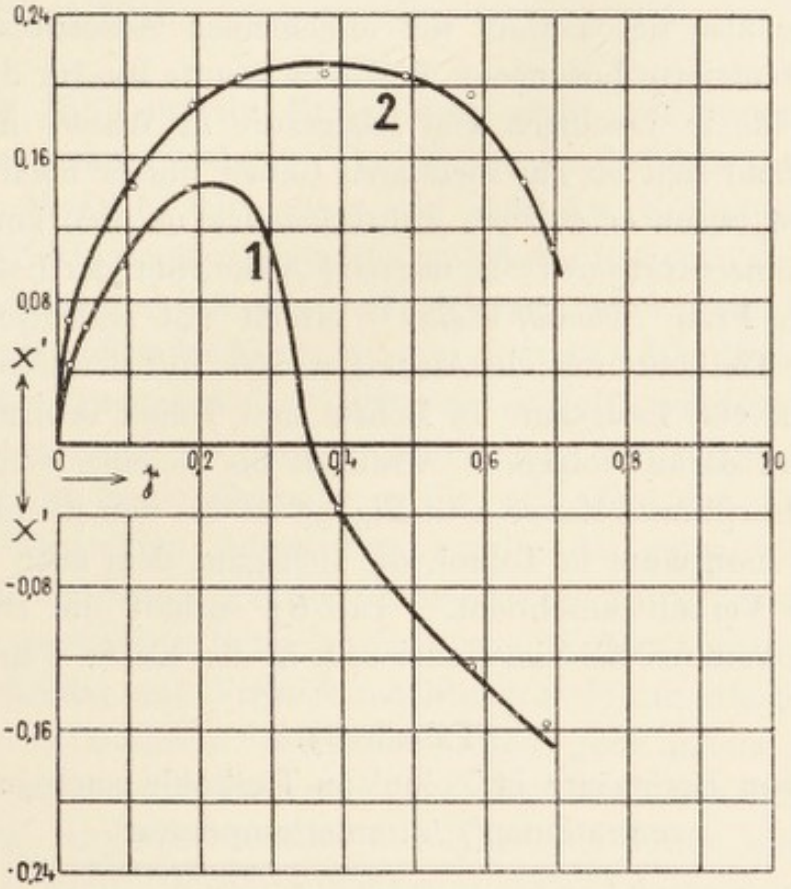


Fig. 35. Allgemeine Adsorptionsisothermen von Lösungen.

Adsorptionsversuchen der hier erörterten Art ist es ja unmöglich, die Adsorption des reinen Lösungsmittels selbst festzustellen[1]). In Fig. 35 sind die Konzentrationen in Gramm des gelösten Stoffes auf 1 g Lösung als

[1]) Man könnte versucht sein, das Minimum in der σ-c-Kurve als den Punkt anzusehen, in dem, da $\frac{d\sigma}{dc} = 0$, auf Grund der *Gibbsschen* Adsorptionsgleichung $a = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}$ auch die adsorbierte Menge null wird; es entspräche also diesem Minimum der Schnittpunkt der allgemeinen Adsorptionskurve mit der Abszissenachse. Diese Folgerung ist nicht ohne weiteres statthaft, da die *Gibbssche* Gleichung ausdrücklich unter der Annahme abgeleitet ist (siehe Thermodyn. Stud., S. 277), daß man die Potentialänderung des Lösungsmittels und damit auch seine Adsorption vernachlässigt. Ein gleiches gilt für die etwaige Annahme: Das Maximum in der allgemeinen Adsorptionskurve rühre daher, daß in einem gewissen Konzentrationsgebiet die Abnahme des $\frac{d\sigma}{dc}$ durch die Zunahme des c wettgemacht würde.

Abszissen eingetragen, als Ordinaten die adsorbierten Mengen in Gramm auf 1 g Adsorbens.

Hat die σ-c-Kurve kein Minimum, so schneidet die X'-γ-Kurve die Abszissenachse nicht; sie erreicht ein Maximum, um dann nach der B-Seite hin abzufallen.

Dies sollte also der Verlauf der allgemeinen Adsorptionskurve sein, auch für konzentrierte Lösungen. *Williams* konnte ihn für die Adsorption durch Blutkohle in Lösungen von Essigsäure in Wasser nicht verwirklichen; er befand sich im gut meßbaren Gebiet immer noch auf dem ansteigenden Ast, wenn er es auch wahrscheinlich machen konnte, daß bei ganz hohen Konzentrationen eine negative Adsorption der Essigsäure statthabe. Auch Frau *Schmidt-Walter*[1]) erhielt mit wäßrigen Essigsäurelösungen und Tierkohle nur ein Ansteigen, aber mit demselben Adsorbens und Lösungen von Essigsäure in Benzol und Toluol beobachtete sie ein Maximum und darauf folgendes Absinken bis zu einer sehr erheblichen negativen Adsorption. Kurve 1 in Fig 35 ist die von ihr gemessene Adsorption von Essigsäure in Toluol, die sich ganz dem eben besprochenen theoretischen Verlauf anschließt. Tab. 63 enthält die entsprechenden Zahlen. Ein weiteres Beispiel findet sich in der Kurve 2 der Fig. 35; sie

Tabelle 63.

Adsorption von Essigsäure in Toluol an Tierkohle auch in hohen Konzentrationen[2]) (Zimmertemperatur).

γ (Gramm Essigsäure auf 1 g Lösung)	X' (Gramm Essigsäure auf 1 g Kohle).
0,00084	+ 0,0133
0,00309	+ 0,0206
0,00648	+ 0,0302
0,01546	+ 0,0446
0,03680	+ 0,0644
0,09090	+ 0,0990
0,1808	+ 0,132
0,3962	— 0,0373
0,5802	— 0,124
0,6838	— 0,157
0,8538	— 0,433

[1]) Kolloidzeitschr. **14**, 242 (1914).

[2]) Nach Versuchen von Frau *Schmidt-Walter* [Kolloidzeitschr. **14**, 251 (1914)]; die Werte sind zur Berücksichtigung der Volumänderung nach der Adsorption mit $\frac{1}{1-\gamma}$ multipliziert.

betrifft die Adsorption von Phenol in Äthylalkohol durch Tierkohle nach Versuchen von *Gustafson*[1]). Hier dürfte offenbar gleichfalls bei noch höheren Konzentrationen eine negative Adsorption eintreten; sie ließ sich nicht feststellen, da bei diesen großen Phenolkonzentrationen die Kohle kolloid in Lösung blieb.

Eine große Zahl anderer Erfahrungen steht mit dieser allgemeinen Adsorptionskurve im Einklang. Das Maximum der Adsorption erstreckt sich vielfach ziemlich flach über ein größeres Konzentrationsgebiet. *G. C. Schmidt*[2]) hat zunächst entschieden auf das Bestehen dieses Maximalwertes hingewiesen und ihn als eine Sättigung bezeichnet, der die adsorbierte Menge mit steigender Konzentration zustrebt. Allerdings hat *Schmidt* die adsorbierte Menge genau so berechnet wie für verdünnte Lösungen (vgl. S. 241); aber auch bei richtiger Berechnung wird vielfach eine solche Sättigung erreicht (siehe Kurve 2 in Fig. 35). Die von *Schmidt*[3]) und *Arrhenius*[4]) aufgestellten Adsorptionsformeln, die einen Sättigungswert einführen, ohne die Adsorption des Lösungsmittels zu berücksichtigen, sind nach den hier gegebenen Betrachtungen von *Williams* unzutreffend.

Etwa gleichzeitig mit *Schmidt* machte *Marc*[5]) auf die Sättigung bei der Adsorption aufmerksam. Er hat allerdings ganz andere Adsorbentien und Lösungen untersucht, die streng genommen hier noch nicht angeführt werden dürfen: Als Adsorbentien kristallinische Stoffe wie Strontium- und Bariumkarbonat, Bariumsulfat u. a.; als Lösungen wäßrige von hydrophilen Kolloiden, wie Stärke, Gummi u. dgl. oder von Farbstoffen wie Bismarckbraun, Ponceau, Patentblau u. a. Man muß also in zweifacher Hinsicht vorsichtig sein: Einmal sind wohl bei der Adsorption durch kristallinische Stoffe Umstände zu berücksichtigen, die bei der durch amorphe zurücktreten (vgl. S. 296); ferner muß man bei den hydrophilen Kolloiden mit der Möglichkeit einer Koagulation rechnen, und die Farbstoffe sind auch nur zum Teil und bedingt als wahrhaft gelöst anzusehen und vor allem sind sie stark dissoziiert. Es ist aber doch durchaus wahrscheinlich, daß die von *Marc* beobachtete Sättigung der Sättigung in der allgemeinen Adsorptionskurve entspricht. Daß sie schon bei niedrigen

[1]) Loc. cit., S. 235.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 689 (1910).

[3]) Loc. cit., unter [2]). Dann Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 641 (1911); **78**, 667 (1912); **83**, 674 (1913); siehe die Kritik von *Marc*, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 58 (1911); **81**, 677 u. folg. (1913).

[4]) Meddel. fr. K. Vet. Akad. Nobelinst. (2), Nr. 7 (1911).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 710 (1911); **81**, 641 (1913).

Konzentrationen erreicht wird, nicht erst bei hohen, braucht keineswegs in Widerspruch mit dieser Anschauung zu stehen. Bei stark adsorbierbaren Stoffen kann eben das Maximum schon bei kleinen Konzentrationen auftreten, geradeso wie bei stark oberflächenaktiven Stoffen das Minimum in der σ-c-Kurve schon bei kleinen Konzentrationen erreicht wird.

Einige vereinzelte Angaben seien erwähnt: so eine Sättigung bei der Adsorption von Kristallviolett durch Kohle und Fasern[1]), dann ein Maximum und darauffolgendes Absinken mit steigender Konzentration bei der Adsorption von Strychninnitrat durch Blutkohle, Bolus und Arsentrisulfid[2]).

Die von *W. Biltz* und *Steiner*[3]) beschriebene »anomale Adsorption« bezieht sich auf Farbstoffe wie Nachtblau, Viktoriablau, die weitgehend als hydrophile Kolloide anzusehen sind. Aber nach dem, was oben über die Versuche von *Marc* gesagt wurde und bei dem stetigen Übergang von den wahren zu den hydrophilen Kolloidlösungen (vgl. S. 731) ist es doch wahrscheinlich, daß die anomalen Adsorptionskurven, die die genannten Forscher bei der Adsorption von Nachtblau und Viktoriablau durch Baumwolle und Kohle erhielten, mit ihrem scharf geprägten Maximum der allgemeinen Adsorptionskurve entsprechen. Bemerkenswert ist, worauf *Biltz* und *Steiner* gleichfalls aufmerksam machen, daß die Adsorption von Agglutinin durch Bakterien nach *G. Dreyer* und *J. S. C. Douglas*[4]) gleichfalls bei höheren Konzentrationen ein Maximum und darauffolgendes Absinken zeigt.

Übrigens ist die immer wieder in der Literatur erwähnte Tatsache[5]), daß die lg a-lg c-Geraden mit wachsendem c gegen die lg c-Achse zu biegen geneigt sind, nur ein Ausdruck dafür, daß die gewöhnliche Adsorptionsisotherme zu gelten aufhört und man sich dem Maximum nähert.

Kurzum, weitaus die meisten nicht ganz regelrechten Adsorptionskurven zeigen bei wachsender Konzentration ein Maximum in der adsorbierten

---

[1]) *Freundlich* u. *Losev*, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 284 (1907). Es ergibt sich nämlich für Kristallviolett in der λ-Formel [Formel (5), S. 239] $\frac{1}{p}$ etwa gleich 1, folglich in der Adsorptionsisotherme $\frac{1}{n} = 0$, d. h. die adsorbierte Menge ist von der Konzentration in der Lösung unabhängig.

[2]) *Freundlich*, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 400 (1910); *Freundlich* u. *Poser*, Kolloidchem. Beihefte **6**, 295 (1914).

[3]) Kolloidzeitschr. **7**, 113 (1910). Auch die von *Bayliss* [Biochem. Journ. **1**, 178 (1906)] untersuchte Adsorption von Kongorot in alkoholisch-wäßriger Lösung an Filtrierpapier zeigt ein Maximum.

[4]) Proc. Roy. Soc. **82**, B, 185 (1910).

[5]) Z. B. *Freundlich*, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 391 (1907).

Menge und ein darauffolgendes Sinken unter Umständen bis zu einer negativen Adsorption. Es steht dies durchaus im Einklang mit der theoretisch zu erwartenden allgemeinen Adsorptionskurve. Nur für verdünnte Lösungen ist die gewöhnliche Adsorptionsisotherme (siehe S. 232) anzusetzen, wobei der Begriff »verdünnt« von Stoff zu Stoff verschieden sein kann, je nach der Konzentration, bei der das Maximum der Adsorption erreicht wird.

Nicht ohne weiteres auf Grund dieser Betrachtungen zu erklären ist die Beobachtung von *H. Morawitz*[1]), daß man bei kleinen Mengen Adsorbens eine kleinere adsorbierte Menge findet als der Adsorptionsisotherme entspricht, die man mit größeren Mengen Adsorbens gemessen hat. Er glaubt auf kapillarelektrische Einflüsse schließen zu dürfen, da auch das Absetzen des Adsorbens — Kohle in wäßriger Lösung von Bernsteinsäure — auffallend langsam vor sich geht. Bezüglich der von *Gurwitsch*[2]) beschriebenen ungewöhnlichen Adsorptionsisotherme bei der Adsorption von Säuren wie Benzoesäure oder Valeriansäure durch Fullererde in Lösungen von Benzin oder Benzol wäre wohl zu prüfen, ob nicht ein Teil der Säure durch die Fullererde neutralisiert wird; die von *Gurwitsch* mitgeteilte Formel würde herauskommen, wenn neben einer Adsorption eine solche Neutralisation statthätte.

Was wir bisher betrachtet haben, war die scheinbare Adsorption X', die wir allein unmittelbar messen können. Um die wahren Adsorptionen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel X und Y kennen zu lernen, müßte man eine zweite unabhängige Gleichung haben, die die beiden Größen einzeln oder zusammen enthält. *A. M. Williams*[3]) suchte eine solche folgendermaßen zu gewinnen: Läßt man das Adsorbens sich im Dampfraum der Lösung (etwa Wasser - Essigsäure) sättigen, so muß die so aufgenommene Menge gemäß dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre derjenigen gleich sein, die in Lösung adsorbiert werden würde; die Gewichtszunahme, die das Adsorbens bei dem schließlich erreichten Gleichgewicht erfährt, wäre also

$$Z = X + Y. \tag{3}$$

Nun ist allerdings nach den Betrachtungen auf S. 225 die Adsorption von Dampf bei der Sättigung wenig eindeutig, da sich die Gleichgewichte langsam und schlecht einstellen, und dies um so mehr bei Adsorbentien wie Kohle, die wie alle festen Schäume eine große innere Grenzfläche

---

[1]) Kolloidchem. Beihefte **1**, 308 u. folg. (1910).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 323 (1914).
[3]) Loc. cit., S. 241.

haben. Nichtsdestoweniger bleibt die nachfolgende Berechnung *Gustafsons*[1]) beachtenswert: Auf Grund der Messungen von *Williams* wertete er mit Hilfe der Gleichungen (2) und (3) die wahren adsorbierten Mengen von Essigsäure X und Wasser Y aus. Er gewann auch aus diesen Gleichungen die im reinen Lösungsmittel bzw. seinem Dampf adsorbierten Mengen X_∞, Y_∞. Es zeigte sich nun einmal, daß sich die wahre adsorbierte Menge der Essigsäure auch für die hohen Konzentrationen, bei denen die Adsorption der Dämpfe gemessen worden war, durch die gewöhnliche Adsorptionsisotherme

$$X = \alpha_X \gamma^{\frac{1}{n}} \tag{4}$$

wiedergeben läßt. Ja, diese Gleichung stimmt auch mit denselben Konstanten für die in verdünnter Lösung unmittelbar bestimmten adsorbierten

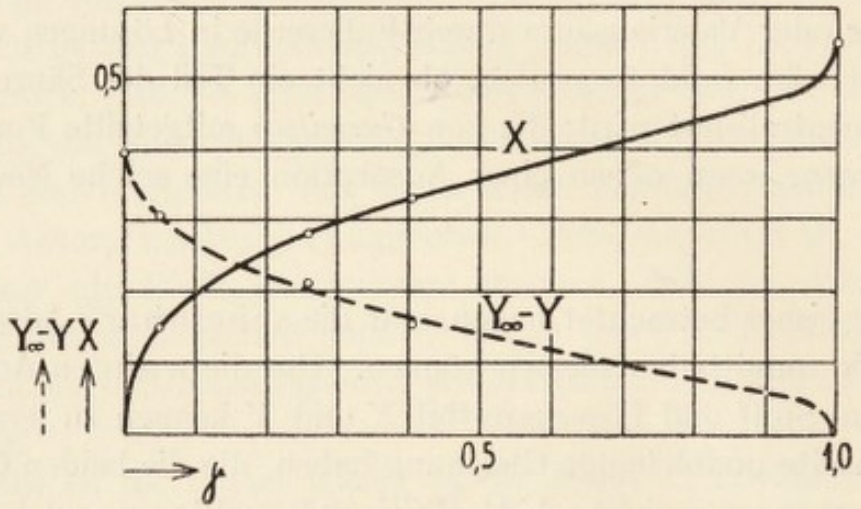


Fig. 36. Adsorptionsisothermen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff.

Mengen, bei denen man X und X' nicht zu unterscheiden braucht; mit den Werten $\alpha_X = 0{,}467$ und $\frac{1}{n} = 0{,}38$ ließ sich also die wahre Adsorption der Essigsäure durch Tierkohle in einem Konzentrationsbereich von $\gamma = 0{,}0000325$ bis $\gamma = 0{,}4073$ darstellen. Aber noch mehr: Auch die Abnahme der adsorbierten Menge des Lösungsmittels, gewissermaßen seine Verdrängung durch den gelösten Stoff, ließ sich durch eine Adsorptionsisotherme

$$Y_\infty - Y = \alpha_Y \gamma^{\frac{1}{n}} \tag{5}$$

ausdrücken. Die Zahlen waren $\alpha_Y = 0{,}347$ und $\frac{1}{n} = 0{,}457$. Die wahre Adsorption von gelöstem Stoff und Lösungsmittel würde sich also, falls

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 405 u. folg. (1916).

sich diese Betrachtungen allgemein bewahrheiten sollten, durch zwei Kurven wiedergeben lassen, wie sie Fig. 36 darstellt; in ihr sind Abszissen und Ordinaten in den gleichen Maßen angegeben wie in Fig. 35.

Die Adsorptionsisotherme in Lösungen vom Standpunkte der Oberflächenanziehung.

Polanyi[1]) hat seine auf S. 167 erörterte Betrachtung auch auf die Adsorption in Lösungen übertragen; und zwar setzt er voraus, daß das Adsorptiv eine beschränkte Löslichkeit hat. Man könnte zunächst denken, daß aus Formel (1), S. 169 einfach für die Adsorption in Lösungen folge

$$\varepsilon_A = RT \ln \frac{L}{c}. \qquad (1)$$

Hier ist ε_A das Adsorptionspotential des Adsorptivs, L seine Löslichkeit, c die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung. Versucht man aber nun ε_A mit dem Adsorptionsvolumen φ_A in Beziehung zu bringen und dieses wiederum als Funktion der adsorbierten Menge darzustellen, so sieht man, daß dies nicht so einfach geht wie bei Gasen. Denn das Adsorptionsvolumen enthält außer den Molekülen des Adsorptivs solche des Lösungsmittels. Ja, auch Gleichung (1) bleibt nicht gültig, denn die Moleküle des Lösungsmittels üben auf die adsorbierte Menge des gelösten Mittels einen Druck aus und steigern dadurch sozusagen seine Flüchtigkeit, wie der Druck fremder Gasmoleküle den Gasdruck einer Flüssigkeit steigert; oder anders ausgedrückt: das Lösungsmittel wird auch adsorbiert und wirkt verdrängend. Die dem Adsorptionspotential entsprechende Arbeit ist also größer, als es Gleichung (1) voraussetzt. *Polanyi* gelangt daher zum Schluß, daß für ε_A in Wirklichkeit die Gleichung

$$\varepsilon_A = RT \ln \frac{L}{c} + \varepsilon_M \frac{V_A}{V_M} \qquad (2)$$

gilt. Hier ist ε_M das Adsorptionspotential des Lösungsmittels, V_A und V_M die molekularen Volume von Adsorptiv und Lösungsmittel.

Es liegen noch keine umfassenderen Messungen vor, aus denen man auf die Adsorption von Adsorptiv und Lösungsmittel einzeln schließen und Gleichung (2) prüfen könnte. Einige wesentlich qualitative Folgerungen werden später (vgl. S. 262) berührt.

Ebenso die Frage, welche Formart man dem adsorbierten Stoff zuschreiben soll, zumal wenn er geneigt ist in der kristallinisch festen Form aufzutreten (vgl. S. 1122).

[1]) Zeitschr. f. Phys. **2**, 111 (1920).

Die Adsorptionsisotherme von *A. M. Williams* (vgl. S. 174), die sich für die Adsorption von Gasen so gut bewährte, stimmt bei der Adsorption in Lösungen in hohen Konzentrationen schlechter mit der Erfahrung als die gewöhnliche Adsorptionsisotherme, während sie bei kleinen Konzentrationen (unter 50 Millimol i. L.) gut mit ihr im Einklang steht. Es macht sich da der Umstand geltend, daß man bei Gasen eben meist mit kleineren molaren Konzentrationen zu tun hat. Die Konzentration eines Gases von Atmosphärendruck ist ja etwa 40 Millimol i. L.

Der Einfluß des Adsorbens bei der Adsorption in Lösung.

Die adsorbierte Menge wurde bisher auf 1 g Adsorbens bezogen. Diese Berechnungsweise ist — wie schon kurz bei den Gasen erörtert wurde (vgl. S. 178), hier aber eingehender besprochen werden muß — genau genommen nicht zweckmäßig: Das Adsorptionsvermögen eines Adsorbens wird durch die an der Oberflächeneinheit adsorbierte Menge des gelösten Stoffes gekennzeichnet. Da die benutzten Adsorbentien meist feste Schäume sind mit stark entwickelter innerer Oberfläche, so kann die Grenzflächenentwicklung eine sehr verschiedene sein. Nur solange man mit einem einzigen, in sich gleichartigen Adsorbens arbeitet, ist es gleichgültig, ob man auf 1 g oder auf 1 qcm Grenzfläche bezieht. Sobald man zwei verschiedene Adsorbentien vergleicht, ist nur die auf 1 qcm bezogene adsorbierte Menge, das wahre Adsorptionsvermögen, charakteristisch. Man müßte, um die wahren Adsorptionsvermögen vergleichen zu können, die spezifischen Grenzflächengrößen, also die von 1 g Adsorbens entwickelte gesamte Grenzfläche kennen.

Es ist eine recht fühlbare Lücke in der Kapillarchemie, daß man kein Verfahren besitzt, um diese spezifische Grenzflächengröße, also auch die innere Grenzfläche eines Adsorbens zu bestimmen. Wenn sich zwei Adsorbentien aber nur durch ihre Grenzflächengröße, nicht durch ihr wahres Adsorptionsvermögen unterscheiden, so muß, wie *Mecklenburg*[1]) gezeigt hat, für ihre Adsorptionsisothermen folgende Regelmäßigkeit gelten: Die beiden verglichenen Adsorbentien sollen völlig gleich sein, also auch ihre Grenzflächenspannung und deren Abhängigkeit von der Konzentration des gelösten Stoffes. Es muß demgemäß von beiden bei derselben Gleichgewichtskonzentration in der Lösung dieselbe Menge gelösten Stoffes auf das Quadratzentimeter Oberfläche adsorbiert werden. Auf das Gramm Adsorbens berechnet, wird die adsorbierte Menge auf dem Adsorbens mit der größeren spezifischen Oberfläche demgemäß größer sein, und zwar

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 609 (1913).

müssen, wie leicht einzusehen, ganz allgemein die pro Gramm adsorbierten Mengen im Verhältnis der spezifischen Oberflächen stehen. Hat man demgemäß bei der Konzentration c für Adsorbens 1 die adsorbierte Menge a_1, für Adsorbens 2 die adsorbierte Menge a_2, für c' entsprechend a_1' und a_2', so gilt

$$a_1 : a_2 = a_1' : a_2' = \cdots \quad (1)$$

Hieraus folgt, daß beim Gelten der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme die $\lg a$-$\lg c$-Geraden für die verschiedenen Adsorbentien einander streng parallel sind; der Exponent $\frac{1}{n}$ hat für alle den genau gleichen Wert. Betrachtet man umfassender die allgemeinen Adsorptionskurven, so müssen diese affin sein; man kann von einer Kurve zur anderen übergehen, indem man die Ordinaten der einen mit einem konstanten Faktor multipliziert.

Mecklenburg konnte in einer Reihe von Fällen bei der Adsorption in wäßriger Lösung derartige affine Adsorptionskurven nachweisen, zum Beispiel[1]) bei verschiedenen Zinnsäureproben (Adsorptiv: Phosphorsäure), bei einer beträchtlichen Anzahl von Ferrioxydhydratgelen (Adsorptiv: arsenige Säure), die sich dadurch unterschieden, daß das $Fe(OH)_3$ bei verschiedener Temperatur mit NH_3 ausgefällt worden war. Hat man also affine Adsorptionskurven, so läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit daraus schließen, daß sich die betreffenden Adsorbentien bei sonst gleicher kapillarchemischer Natur nur bezüglich der spezifischen Oberflächengröße unterscheiden. Ob der umgekehrte Schluß — sind die Adsorptionsisothermen nicht affin, so sind die Adsorbentien kapillarchemisch verschieden — durchaus bündig ist, steht noch dahin. Man könnte sich Möglichkeiten denken, bei denen trotz gleicher chemischer Natur das affine Verhalten verdeckt ist, aber wahrscheinlich sind sie nicht.

---

[1]) Diese Beispiele sind mit Vorsicht hier angeführt, da sie streng genommen nicht zu dem bisher betrachteten Fall der Adsorption nichtdissoziierter Stoffe durch nichtdissoziierte Adsorbentien gehören. Es sei noch auf folgende Beispiele hingewiesen: *L. Wöhler* u. *Streicher* [Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 1720 (1913)] stellten Präparate von $IrCl_3$ dar, die sehr verschiedene Farben hatten: dunkelolivgrün, gelb, braunschwarz, aber sich wahrscheinlich nur durch die Feinheit der Verteilung unterschieden. Um dies zu beweisen, wurde einmal die Absetzgeschwindigkeit bestimmt, dann die Adsorption von Methylenblau; diese war bei der olivgrünen $IrCl_3$ am stärksten, am schwächsten bei der braunschwarzen. Ein Nachweis, daß man dabei affine Adsorptionskurven erhält, würde stark zugunsten der Auffassung sprechen, daß sie stofflich gleich sind. *C. Kühn* [Kolloidzeitschr, **19**, 122 (1916)] fand denselben Exponenten bei der Totaladsorption (vgl. S. 240) von Brillantgrün an gewissen Silikaten (Grünerde, Weißerde) in verschieden feiner Verteilung.

Da man noch kein Mittel hat, allgemein zu entscheiden, ob der Unterschied im Adsorptionsvermögen zweier Adsorbentien auf die Verschiedenheit in dem wahren Adsorptionsvermögen oder auf die der spezifischen Grenzflächengröße zurückzuführen ist, so kann gar manche Frage noch schwer beantwortet werden. Immerhin übertrifft die Kohle andere Adsorbentien in so ungeheurem Maße an Adsorptionsvermögen, daß es doch als sicher gelten kann, es komme bei ihr nicht bloß auf eine auffallend große Grenzfläche an, sondern auch auf ein großes wahres Adsorptionsvermögen. Es spricht alles dafür, daß man es mit einer Eigenschaft des Kohlenstoffes zu tun hat. Wohl sind die Adsorptionskohlen, Holz- und Tierkohlen, merklich verunreinigt; aber *Pelet* und *Maccoli*[1]) haben nachgewiesen, daß zwischen Stickstoffgehalt der Kohlen und ihrem Adsorptionsvermögen kein Zusammenhang besteht, und daß man keine Veränderung des Adsorptionsvermögens bewirkt, wenn man durch kräftige Behandlung mit Säuren und Alkalien den Stickstoffgehalt verändert. Man kann bei vielen anderen Stoffen, wie Talk, Schwefel, Meerschaum u. a. m., durch feinstes Pulvern das Adsorptionsvermögen bemerkbar machen; es bleibt aber weit hinter dem der Kohle zurück[2]). Andererseits ist diese Tatsache, wie schon gesagt, keinesfalls ein Beweis dafür, daß die Adsorption keine Grenzflächenverdichtung ist: Denn ist das wahre Adsorptionsvermögen gering, so kann die Adsorption auch bei der größten spezifischen Grenzfläche klein bleiben[3]).

Eine offene Frage ist auch, ob die Tatsache, daß bei gleicher chemischer Natur ein kristallinisch-fester Stoff ein geringeres Adsorptionsvermögen hat als ein amorph-fester, auf einer Verschiedenheit im wahren Adsorptionsvermögen oder auf einer Verschiedenheit der spezifischen Grenzflächengröße beruht. Es ist allerdings recht wahrscheinlich, daß es hierbei in erster Linie auf die Verkleinerung der spezifischen Grenzfläche beim Kristallisieren ankommt. Als Beispiele für dies Verhalten seien angeführt: Der amorphe Schwefel der von *Odén*[4]) untersuchten Schwefelsole adsorbiert reichlich verschiedene Stoffe, Salze wie *NaCl*, u. a. m.; diese Eigenschaft verschwindet fast völlig, wenn der Schwefel durch etwas Alkali in die kristallinische Form umgewandelt worden ist. Ferner enthält der aus einem Schwefelsol mit Neufuchsin koagulierte amorphe Schwefel merklich adsorbiertes Neufuchsin; dieses wird wieder an die Lösung abgegeben,

---

[1]) Bull. d. l. soc. chim. de France (4), **5**, 1011 (1909).

[2]) *L. Michaelis* u. *Rona*, Biochem. Zeitschr. **102**, 268 (1920).

[3]) Siehe den Einwand von *Dauwe*, Beiträge zur Physiologie u. Pathologie **6**, 426 (1905).

[4]) Der kolloide Schwefel. Upsala 1913. S. 178.

wenn der Schwefel selbst im Laufe der Zeit in einen immer mehr kristallinen Zustand übergeht[1]). Weitere Beispiele finden sich auf S. 256.

Regelmäßigkeiten, die unzweideutig für das wahre Adsorptionsvermögen gelten, sind nicht gerade sicher und zahlreich bekannt. Wie bei der Adsorption der Gase scheint auch bei der der Lösungen für nah verwandte Adsorbentien die Adsorption nicht gerade spezifisch zu sein. Der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ schwankt im allgemeinen weniger als bei den Gasen, und man kann deshalb oft sagen, daß, wenn ein Stoff A vom Adsorbens 1 stärker adsorbiert wird als ein Stoff B und dieser stärker als C, daß dann auch A vom Adsorbens 2 stärker adsorbiert wird als B und B stärker als C. Es gilt also

$$\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)_A = \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)_B = \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)_C = \ldots\ldots \qquad (2)$$

Die beste Bestätigung dieser Regel findet sich bei *L. Michaelis* und *Rona*[2]). Sie erhielten für die drei Adsorbentien Blutkohle, Talkum und Schwefel[3]) die Adsorptionsfolge

n-Oktylalkohol > sekundärer Oktylalkohol > Heptylalkohol > Tributyrin > Azeton.

Zahlenmäßig läßt sich Formel (2) schwer prüfen, da keine ausgedehnten Adsorptionsisothermen aufgenommen worden sind. Immerhin liegen in einigen Fällen die Messungen so, daß die Menge Adsorbens angegeben ist, die beim gleichen Adsorptiv die gleiche Adsorption bedingt. Man hat also bei verschiedenen Adsorbentien a-Werte bei gleichem c, die ohne weiteres wie α-Werte verglichen werden können; daß die c-Werte bei verschiedenem Adsorptiv verschieden sind, ist verhältnismäßig unbedenklich, falls der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ nicht zu verschieden ist. Es ergeben sich dann folgende Werte

Tabelle 64.

Adsorption an verschiedenen Absorbentien. Zimmertemperatur.

$$\left(\frac{a_{\text{Kohle}}}{a_{\text{Talkum}}}\right)_{n\text{-Oktylalkohol}} = 420$$

$$\left(\frac{a_{\text{Kohle}}}{a_{\text{Talkum}}}\right)_{n\text{-Heptylalkohol}} = 590$$

$$\left(\frac{a_{\text{Kohle}}}{a_{\text{Talkum}}}\right)_{\text{Tributyrin}} = 460$$

---

[1]) *Freundlich* u. *Hase*, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 460 u. folg. (1915).

[2]) Loc. cit., S. 252.

[3]) Sulfur praecipitatum (in Schwefelkohlenstoff löslich).

Man sieht, wie die Blutkohle ungefähr 500mal stärker adsorbiert als Talkum, und dieses war das nächstbeste Adsorbens. Bei einer Reihe anderer Adsorbentien, wie Kaolin, Eisenhydroxyd, Kieselsäure u. a., war die Adsorption dieser Stoffe überhaupt nicht nachweisbar. Als weitere Beispiele können noch angeführt werden, daß nach *L.* und *P. Wöhler* und *Plüddemann*[1]), wie bei der Kohle, Benzoesäure von rotem wie von erhitztem Eisenoxyd etwa zehnmal so stark adsorbiert wird wie Essigsäure; ferner fand *B. Schulz*[2]) bei einer Reihe organischer Säuren — Pikrinsäure, Salizylsäure, Benzoesäure, Oxalsäure u. a. — an Kohle, Seide und Aluminiumoxyd als Adsorbentien die gleiche Reihenfolge.

Diese Regel läßt sich folgendermaßen erklären: Das Adsorptionsgleichgewicht wird bedingt durch die Anziehung zwischen dem Adsorbens und den Molekülen des adsorbierten Stoffes einerseits, der Anziehung zwischen diesen und den Molekülen des Lösungsmittels anderseits. Ist die Anziehung des Adsorbens nicht sehr spezifisch, wohl aber die zwischen den Molekülen des adsorbierten Stoffes und denen des Lösungsmittels, braucht es also sehr verschieden große Arbeiten, um ein Mol des adsorbierten Stoffes aus der Grenzfläche in das Innere des Lösungsmittels zu bringen, so wird der Einfluß des Adsorbens stark zurücktreten. Man hat bei verschiedenen Adsorbentien die gleiche Reihenfolge in der Adsorption.

Das Bestehen dieser Regel — und die verhältnismäßig kleine Veränderlichkeit des Adsorptionsexponenten $\frac{1}{n}$ — machen es statthaft, mit Vorsicht davon zu sprechen: Ein Stoff ist adsorbierbarer als ein anderer, wie es im nachfolgenden vielfach geschehen wird.

Es ist aber keineswegs notwendig, daß die Anziehung des Adsorbens stark zurücktritt. Sie kann deutlich sein, ja sie kann derart überwiegen, daß es zu einer spezifischen Adsorption kommt (vgl. S. 163). Einen Einblick in die Eigenschaften, die das wahre Adsorptionsvermögen eines Adsorbens bedingen, würde man am ehesten gewinnen, wenn man etwa als Adsorbens einen organischen Stoff hätte, dessen Eigenschaften man durch Substitution usw. planmäßig verändern könnte. Wichtig wäre es allerdings, wenn man eine Gewähr dafür hätte, daß die spezifische Grenzflächengröße die gleiche bleibt.

Ein Vorstoß in dieser Richtung sind die Versuche von *Barger*[3]) über

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 664 (1908).

[2]) Über die Adsorption in Lösungen. Diss. Königsberg 1908. S. 39.

[3]) *Barger*, Journ. Chem. Soc. **89**, 1210 (1906); *Barger* u. Frl. *Field*, ebendort **101**, 1394 (1912); *Barger* u. *Starling*, ebendort **107**, 411 (1915).

die Adsorption von Jod an verschiedenen Adsorbentien. Es hat sich herausgestellt, daß die längst bekannte Aufnahme des Jods durch Stärke unter Bildung der blauen Jodstärke nur ein Beispiel für eine weit verbreitete Erscheinung ist. Eine große Zahl vor allem organischer Stoffe sind, wie *Barger* zeigen konnte, imstande, Jod unter Blaufärbung aufzunehmen. Daß es sich bei dieser lockeren Bindung wesentlich um eine Adsorption handelt, ist sehr wahrscheinlich: Die Vorgänge sind umkehrbar, die Gleichgewichte stellen sich rasch ein, und es gilt die gewöhnliche Adsorptionsisotherme, wie für Stärke[1]), Saponarin[2]) (ein Glukosid) und (amorphe) Cholsäure[2]) nachgewiesen wurde. Irgendeine chemische Veränderung muß allerdings vor sich gehen, wenn statt der braunen Jodfarbe in einer Lösung die blaue entsteht. Man weiß bekanntlich noch nicht sicher, worauf diese Verschiedenheit in der Farbe beruht. Am wahrscheinlichsten ist, daß es sich in allen Fällen um eine Verbindung des Jods mit Molekülen des Lösungsmittels handelt, wenn auch das blaue bzw. violette Jod seinen Eigenschaften nach dem reinen Jodmolekül näher steht als das braune[3]). *Harrison*[1]) möchte reines Jod als adsorbierten Stoff ansehen.

Es ist weiter der Umstand zu berücksichtigen, daß die Gegenwart von KJ für die Adsorption des Jods notwendig ist[4]). Deshalb möchte man zunächst eine Verbindung von J_2 und KJ als adsorbierten Stoff ansehen. Demgegenüber wiesen *Barger* und Frl. *Field* darauf hin, daß auch andere Salze, besonders solche mit mehrwertigen Kationen wie $BaCl_2$, $LaCl_3$ u. a. die Stelle des KJ einzunehmen vermögen. Dies würde dafür sprechen, daß es sich um die später zu erörternde Eigenschaft handelt, bei der ein Salz die Adsorption durch ein Adsorbens steigert. Nicht minder wichtig wäre es, zu wissen, ob die Fähigkeit gewisser Stoffe, wie des Furfurols u. a., die Blaufärbung in kleinen Jodkonzentrationen zu beeinträchtigen, als eine Verdrängung zu deuten ist[5]).

Sehr ausgesprochen ist meist, daß ein amorpher oder äußerst fein-

[1]) U. a. *F. W. Küster*, Lieb. Ann. **283**, 360 (1894); *Katayama*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **56**, 209 (1908); *Harrison*, Kolloidzeitschr. **9**, 5 (1911).

[2]) *Barger* u. Frl. *Field*, loc. cit., S. 254.

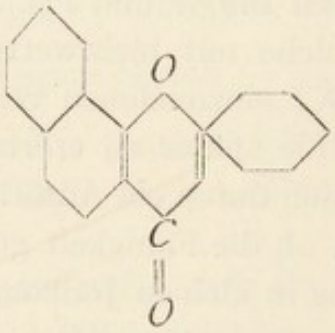
[3]) Siehe z. B. *B. Waentig* [Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 513 (1910)]. Übrigens macht das Auftreten der blauen Farbe die Adsorption nur besonders deutlich. Es sind aber fraglos viele Fälle der Adsorption des I_2 vorhanden, bei denen es mit brauner Farbe aufgenommen wird (siehe z. B. *Siegrist*, Contributions à l'étude des phénomènes d'adsorption. Diss. Lausanne 1910. S. 46 u. folg.).

[4]) *Mylius*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 689 (1887).

[5]) *Clementi*, Arch. d. Farmac. sperim. **20**, 258 (1915), zit. n. Chem. Zentralbl. 1916, 1, 179.

kristallinischer Zustand des Adsorbens für die Adsorption des J_2 wesentlich ist. Bei der Stärke ist diese Bedingung erfüllt. Aber die von *Barger* gefundenen organischen Stoffe — vor allem Xanthon und Flavon und ihre Abkömmlinge — können sowohl amorph oder feinkristallinisch wie grobkristallinisch sein, und die Mehrzahl von ihnen adsorbiert das J_2 nur, wenn sie amorph (oder feinkristallinisch) sind. Dieser Zustand wird meist in der folgenden Weise erreicht: Man hat es mit Stoffen zu tun, die in Wasser schwer löslich sind, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol u. dgl. Gießt man eine alkoholische Lösung eines derartigen Stoffes in Wasser im Überschuß, so scheidet sich der gelöste Stoff in der Regel zunächst amorph aus und geht dann erst allmählich in den kristallinischen Zustand über. Enthielt das Wasser von vornherein $J_2 + KJ$, so färben sich die zuerst ausgeschiedenen Flocken tiefblau, geben aber dann das J_2 wieder ab, während sie sich in farblose Kristalle verwandeln.

Die Fähigkeit, J_2 mit blauer Farbe zu adsorbieren, scheint bei der Mehrzahl dieser organischen Stoffe mit einer bestimmten Konstitution verknüpft zu sein. Sie haben — soweit es sich um die Abkömmlinge des Xanthons, Flavons und verwandter Stoffe handelt, zu denen auch das Saponarin gehört — gekreuzte, konjugierte Doppelbindungen, also eine Gruppierung von Bindungen wie im α-Naphthoflavon.



Zerstört man eine Doppelbindung etwa durch Reduktion, so verschwindet auch die genannte Fähigkeit.

Man hat hier anscheinend ein gutes Beispiel dafür, daß die Oberflächenanziehung, die die Adsorption verursacht, auf chemische Kräfte zurückzuführen ist, die zwischen den Molekülen wirksam sind. Denn einer derartigen Konstitution schreibt man in ausgesprochenem Maße freie Nebenvalenzen zu, und es liegt nur nahe, in deren Vorhandensein den Grund zu sehen für die Fähigkeit, Jod zu adsorbieren. Zwingend ist dieser Schluß offenbar noch nicht, denn solange man nichts Sicheres bezüglich der spezifischen Oberflächengröße weiß, könnte diese Konstitution auch das Auftreten der amorphen Form mit besonders stark entwickelter Grenzfläche begünstigen.

Durch Einführung verschiedener Gruppen ändert sich das Adsorptionsvermögen dieser Adsorbentien in regelmäßiger Weise; Arylgruppen steigern es ausgesprochen. Nun begünstigen diese auch die Adsorbierbarkeit eines gelösten Stoffes (vgl. S. 266). Es hat also den Anschein, als ob die Adsorptionsfähigkeit eines Adsorbens und die Adsorbierbarkeit eines gelösten Stoffes durch bestimmte konstitutionelle Veränderung in gleichem Sinn beeinflußt werden. Dies ist nicht unwahrscheinlich: Unter vergleichbaren Bedingungen wird ein Adsorbens um so adsorptionsfähiger sein, je größer seine Grenzflächenspannung gegen das Lösungsmittel ist, je mehr diese also bestrebt ist, kleiner zu werden; Arylgruppen erhöhen wohl sicher die Grenzflächenspannung des Adsorbens dem Wasser gegenüber. Umgekehrt: Die gelösten Stoffe, die die Grenzflächenspannung des Wassers erniedrigen, sind gleichfalls nur solche, die keine allzu große Verwandtschaft zum Wasser haben — Kapillaraktivität und Lösebestreben sind einander ja vielfach antibat (vgl. S. 95), und wiederum verringern Arylgruppen diese Verwandtschaft, sie erhöhen also die Kapillaraktivität und damit die Adsorbierbarkeit.

Die hier besprochenen Erscheinungen sind auch in anderer Hinsicht noch recht mannigfaltig. Einige dieser Stoffe sind empfindlicher als Stärke, so z. B. Indenoflavon und α-Naphthoflavon; letzteres färbt sich noch blau in einer 0,0067 millinormalen Jodlösung, wenn die Flüssigkeit mehrwertige Kationen enthält. Andere sind dagegen unempfindlich und zeigen die Blaufärbung nur in verhältnismäßig konzentrierten I_2-Lösungen. Unterschiede bestehen ferner darin, daß eine große Zahl von Stoffen bloß, wenn amorph (oder feinkristallinisch), das Jod in der oben beschriebenen Weise aufnehmen, während sich andere, wie z. B. Flavon, 6- und 7-Methylflavon, dann auch die Cholsäure aus den blauen amorphen Flocken in gleichfalls jodhaltige, meist blaue größere Kristalle umwandeln. Bei diesen adsorbieren also auch die Kristalle Jod.

Man könnte den Eindruck haben, daß es sich bei dieser Jodaufnahme um eine sehr spezifische Adsorption handelt. Es ist aber dies noch nicht ausgemacht, denn Jod ist ein ganz allgemein stark adsorbierbarer Stoff[1]), dessen Adsorption in diesem Fall durch den Farbumschlag besonders deutlich wird, und es ist durchaus möglich, daß diese organischen Adsorbentien auch andere Stoffe merklich adsorbieren, deren Nachweis nur minder leicht ist.

---

[1]) Siehe z. B. *Guichard*, Compt. rend. **151**, 236 (1910); *Pelet* u. *Siegrist*, Bull. d. l. soc. chim. France (4), **5**, 626 (1909).

Eine wichtige Gruppe anorganischer Adsorbentien hat man in einer Reihe von Hydroxyden und Azetaten, wie Berylliumhydroxyd[1]), Eisen-[2]), Zirkonoxydhydrat[3]), Zinnsäure[4]), Lanthan-[5]) und Praseodymazetat[6]) u. a. m. Auch sie adsorbieren im allgemeinen nur stark, wenn amorph (oder aber feinkristallinisch). Besonders ausgesprochen ist dieses z. B. bei der Adsorption von Jod durch die genannten Azetate. Aber es äußert sich auch darin, daß die Adsorption nur erheblich ist, wenn die Stoffe frisch gefällt worden sind, nicht, wenn sie fertig ausgebildet zur Verwendung gelangen. Sie adsorbieren namentlich Jod — die beiden Azetate tun dies wiederum mit blauer Farbe —, dann Stoffe wie Borsäure, Phosphorsäure, arsenige Säure u. a. m. In den meisten Fällen gilt die gewöhnliche Adsorptionsisotherme. Bei der Adsorption von Jod durch Zirkonoxydhydrat und Lanthanazetat hat der Adsorptionsexponent den Wert 1. Nach früher Gesagtem (vgl. S. 171) gelten dann auch in der Adsorptionsschicht die *van 't Hoffschen* Gesetze. Daß die pharmakologisch so wichtige Wechselwirkung zwischen Eisenoxyhydrat und arseniger Säure das Gepräge einer Adsorption hat, wurde zuerst von *W. Biltz*[7]) hervorgehoben.

Die Adsorption durch mehrere Adsorbentien.

Die gleichzeitige Adsorption durch mehrere Adsorbentien läßt sich einfach berechnen, falls sie nicht aufeinander einwirken. Dies darf man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, wenn sie sich in ihrer elektrischen Ladung nicht stark unterscheiden. Sind sie also weitgehend unabhängig voneinander, so kann man mit *Mecklenburg*[8]) vermuten, daß sie auch unabhängig voneinander adsorbieren; steht also mit der Konzentration c in der Lösung beim Adsorbens A, das in der Menge m_A vorhanden ist, die adsorbierte Menge x_A im Gleichgewicht, bei derselben Konzentration mit dem Adsorbens B in der Menge m_B die adsorbierte Menge x_B, so haben wir bei derselben Konzentration, demselben Volumen und denselben gleichzeitig vorhandenen Adsorbensmengen m_A und m_B die adsorbierte Menge $x_{AB} = x_A + x_B$ im Gleichgewicht. Man kann also die Adsorptionsisotherme

[1]) *Bleyer* u. *Br. Müller*, Arch. f. Pharm. **251**, 304 (1913); *Bleyer* u. *Paczuski*, Kolloidzeitschr. **14**, 295 (1914).
[2]) *Lockemann*, loc. cit., S. 240.
[3]) *Wedekind* u. *Rheinboldt*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 2142 (1914).
[4]) *Mecklenburg*, loc. cit., S. 250.
[5]) *W. Biltz*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 719 (1904).
[6]) *Orlow*, Chemikerzt. **31**, 45 (1907).
[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3138 (1904).
[8]) Loc. cit., S. 240.

für x_{AB} erhalten, indem man für jedes c die Werte x_A und x_B für die einzelnen Adsorbentien zueinander addiert. Dies bestätigte sich in Versuchen von *Lachs*[1]) bei der Adsorption von Essigsäure an Kohle und Wolle, u. a.

Will man wissen, welches Gleichgewicht erreiche ich in einer Lösung mit der gelösten Menge y, wenn ich die Mengen m_A und m_B der Adsorbentien A und B hinzufüge, so kann man wiederum das auf S. 240 beschriebene graphische Verfahren *Mecklenburgs*[2]) anwenden. Die Hypotenuse des gleichschenkligen rechtwinkligen Dreiecks mit der Seite y schneidet die Adsorptionskurven in den gesuchten Punkten[3]). *Lachs*[4]) hat gezeigt, wie man dies Verfahren auch auf den Fall übertragen kann, daß das Adsorbens in beliebiger Menge vorhanden ist.

Die Abhängigkeit der Adsorption vom Lösungsmittel.

Einen gewissen Überblick über die Abhängigkeit der Adsorption vom Lösungsmittel und gelösten Stoff gewinnt man, wenn man wiederum wie auf S. 242 auch für die Grenzfläche fest-flüssig die allgemeine σ-c-Kurve als gültig annimmt. Um zunächst das Verhalten verschiedener Stoffe als Lösungsmittel zu vergleichen, kann man verschiedene σ-c-Diagramme ineinander schieben, wie es in Fig. 37 geschehen ist (mit verschiedenem Maßstab für die Konzentration auf der Abszissenachse.) Man sieht dann zunächst, daß eine starke Erniedrigung des σ und damit eine starke Adsorption nur bei Lösungsmitteln mit großer Grenz-

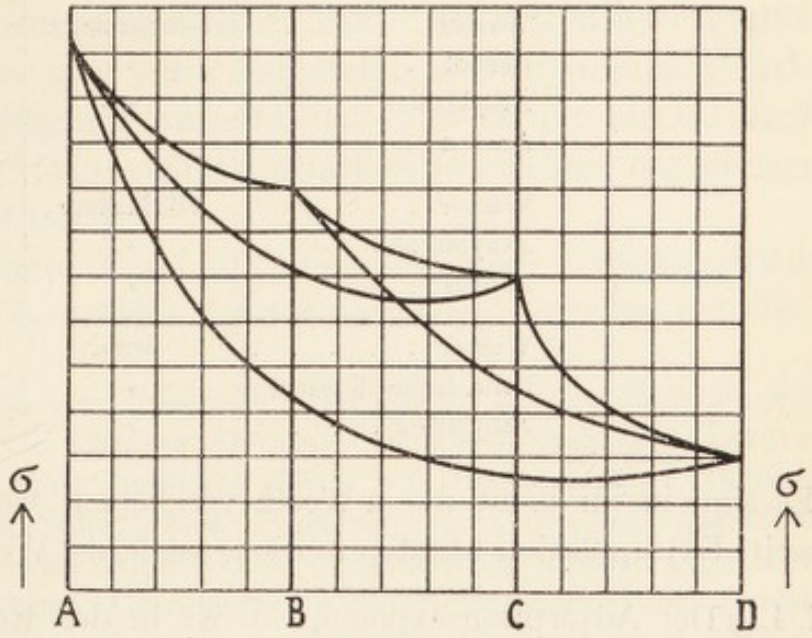


Fig. 37.

---

[1]) Ztschr. f. physik. Chemie **91**, 155 (1916); Spraw. z posied. Tow. Nauk. Warsz. **6**, 508 (1913); **7**, 1 (1914).

[2]) Loc. cit., S. 240.

[3]) Das von *Lachs* angewandte »Koexistenzprinzip«, das gleichfalls diese Frage lösen sollte, gilt nur angenähert bei größeren Konzentrationen.

[4]) Spraw. z posied. Tow. Nauk. Warsz. **10**, 806 (1917).

flächenspannung wahrscheinlich ist, nicht bei solchen mit kleiner. Damit stimmt die Erfahrung durchaus überein: Wasser zeichnet sich durch eine große Oberflächenspannung und eine große Grenzflächenspannung gegen andere Flüssigkeiten aus. Man darf ihm daher auch eine große Grenzflächenspannung gegen feste Stoffe, namentlich hydrophobe zuschreiben. Ähnliches gilt für die Schwefelsäure. In der Tat hat man starke Adsorptionen bisher nur beim Wasser gefunden, ziemlich starke auch bei der Schwefelsäure. Dagegen ist die Adsorption gering in organischen Flüssigkeiten wie Benzol, Alkohol, Äthyläther u. a., bei denen man aus ähnlichen Gründen eine kleine Grenzflächenspannung gegen feste Stoffe annehmen darf. Die nachfolgende Tabelle gibt ein zahlenmäßiges Bild für dieses Verhalten.

Tabelle 65[1]).

Adsorption an Blutkohle in verschiedenen Lösungsmitteln. Zimmertemperatur.

Lösungsmittel	Adsorptiv	a
Wasser	Benzoesäure	3,27
Benzol	»	0,54
Äthyläther	»	0,30
Azeton	»	0,3
Wasser	Pikrinsäure	1,31
Äthylalkohol . . .	»	0,767
Benzol	»	0,486
Wasser	Brom	4,73
konz. Schwefelsäure .	»	2,48
Äthyläther	»	1,36

Es sind in ihr nicht die a-Werte verglichen, weil sie meist durch allzu weite Extrapolation erhalten werden, sondern a-Werte bei einem $c = 0{,}01$ Mol i. L. Der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ ist in der Regel nicht so stark verschieden, daß ein Vergleich dieser Art unstatthaft wäre. Es stimmt hiermit überein, daß die bei der Kapillaranalyse (vgl. S. 289) beschriebene Trennung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff bei Lösungen von Farbstoffen in organischen Lösungsmitteln gar nicht oder nur in geringem Betrage (z. B. bei Nitrobenzol u. a.) beobachtet wird[2]).

[1]) Nach Messungen von *Freundlich*, loc. cit., S. 232.

[2]) *Losev*, Über die Adsorption der Farbstoffe durch Kohle und Fasern. Diss. Leipzig 1907. S. 64. Weitere Beispiele für die stärkere Adsorption in Wasser als in organischen Lösungsmitteln finden sich bei *Vignon*, Compt. rend.

Zu einem strengeren Zusammenhang führt die *Polanyische* Theorie (vgl. S. 262).

Auf Grund der geringen Adsorption in organischen Lösungsmitteln kann man adsorbierten Stoff von der Oberfläche eines Adsorbens entfernen, indem man das mit dem adsorbierten Stoff beladene Adsorbens mit organischen Flüssigkeiten auswäscht. Dies ist häufig wichtig, weil es oft so gut wie unmöglich ist, auf andere Weise den an einer Grenzfläche adsorbierten Stoff innerhalb der Grenzen analytischer Nachweisbarkeit zu bringen. Ist nämlich der Stoff in wäßriger Lösung durch viel Adsorbens adsorbiert worden, so daß die Konzentration in der Lösung unterhalb der analytischen Nachweisbarkeit geraten ist, so kann man durch Auswaschen des Adsorbens mit frischem Wasser nur Konzentrationen erhalten, die noch kleiner sind als diese letzterwähnten Konzentrationen, denn sie stehen ja im Gleichgewicht mit noch kleineren adsorbierten Mengen. Man könnte den Stoff also nur feststellen, indem man große Mengen Waschwasser auf ein kleines Volumen eindampft. Infolge der viel geringeren Adsorption geht der adsorbierte Stoff dagegen reichlich in ein organisches Lösungsmittel, mit dem man das Adsorbens ausgewaschen hat. Dies läßt sich vorzüglich mit Kohle prüfen, mit der man einen Farbstoff aus einer wäßrigen Farbstofflösung bis zur Erschöpfung entfernt hat. Es beruht hierauf auch die Leichtigkeit, mit der man vielfach gefärbte Fasern mit organischen Flüssigkeiten entfärben kann[1]).

Die auf S. 253 erwähnte Regel von einer gewissen Unabhängigkeit der Adsorption von der Natur des Adsorbens scheint auch bei verschie-

---

148, 844 (1909) (Adsorption von Pikrinsäure an Fasern in verschiedenen Lösungsmitteln), *Freundlich* u. *E. Posnjak*, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 168 (1912) (man muß die dort in Azeton gefundenen Werte von Bernsteinsäure, Benzoesäure, *m*-Nitrobenzoesäure, Salizylsäure, Pikrinsäure mit den von *Freundlich* [loc. cit., S. 232] in Wasser erhaltenen Werten vergleichen), *Gustafson*, Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 402 (1916). Als Adsorption deutet *Robinson* [Proc. Cambr. phil. Soc. **15**, 548 (1910): zit. n. Chem. Zentralbl. 1910, II, 1749] die Aufnahme von *HCl* und *HBr* durch Zucker, Zellulose u. dgl. in Lösung von Chloroform mit Tetrachlorkohlenstoff. *Schilow* u. Frl. *Lepin* (loc. cit., S. 165) haben die Adsorption, allerdings namentlich von Elektrolyten, in Lösungsmittelgemischen an Kohle untersucht.

[1]) *Freundlich* u. *W. Neumann*, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 538 (1909). Hier sei bemerkt, daß *Th. Graham* u. *A. W. Hofmann* [Lieb. Ann. **83**, 39 (1852)] schon im Jahre 1852 diese Erscheinung zu analytischen Zwecken benutzt haben: Das stark adsorbierbare Strychnin kann durch Kohle wäßrigen Flüssigkeiten entzogen werden — es handelte sich damals um den Nachweis von Strychnin in Bier —; durch nachfolgendes Auswaschen der Kohle mit Alkohol wird das Strychnin von der Grenzfläche entfernt.

denen Lösungsmitteln zu gelten. Es ist z. B. nach Versuchen von *Appleyard* und *Walker*[1]) für eine c = 0,01 Mol i. L. das Verhältnis

$$\left(\frac{a_{\text{Kohle}}}{a_{\text{Seide}}}\right)_{\text{Pikrinsäure}}$$

in Wasser = 7,3, in Alkohol = 5,2.

Man darf also nach dem eben Erörterten mit einem gewissen Recht sagen, daß in einem Lösungsmittel stärker adsorbiert wird als in einem anderen.

Die Abhängigkeit der Adsorption in Lösungen von der Natur des gelösten Stoffes.

Über den Einfluß der Natur des gelösten Stoffes erlaubt Fig. 37 etwa folgenden Schluß: Stoffe mit großer Grenzflächenspannung werden, gelöst, eine geringe Erniedrigung der Grenzflächenspannung des Lösungsmittels bedingen, also schwach adsorbiert werden, während Stoffe mit kleiner Grenzflächenspannung eine starke Erniedrigung bedingen und somit stark adsorbiert werden können. Allerdings ist, wie schon früher (S. 88) hervorgehoben wurde, ein Parallelismus zwischen der Oberflächenspannung der reinen Stoffe und der Erniedrigung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels, die sie bewirken, nicht vorhanden. Immerhin steht im Einklang mit dem eben Gesagten, daß ein Stoff mit großer Grenzflächenspannung wie Schwefelsäure in Wasser schwach adsorbiert wird, während man den stark adsorbierbaren organischen Stoffen kleine Grenzflächenspannungen zuschreiben darf. Und es läßt sich der Satz prägen: Wird in einem Stoff als Lösungsmittel ein anderer Stoff stark adsorbiert, so wird das Lösungsmittel selbst, wenn in Lösung, schwach adsorbiert und umgekehrt.

Diesen Satz konnte *Polanyi* aus seiner auf S. 249 unter (2) erwähnten Formel ableiten. Die Löslichkeit L eines Adsorptivs sei in zwei Lösungsmitteln 1 und 2 praktisch gleich groß, Lösungsmittel 1 sei viel adsorbierbarer als 2, dann ist

$$\varepsilon_{M_1} \frac{V_A}{V_{M_1}} > \varepsilon_{M_2} \frac{V_A}{V_{M_2}};$$

damit das Adsorptiv das gleiche Adsorptionspotential ε_A hat, muß dann

$$RT \ln \frac{L}{c_1} < RT \ln \frac{L}{c_2},$$

also

$$c_1 > c_2$$

[1]) Loc. cit., S. 232.

sein, d. h. die Konzentration des Adsorptivs, die im stärker adsorbierbaren Lösungsmittel mit einer bestimmten adsorbierten Menge im Gleichgewicht steht, ist größer als die, die im schwächer adsorbierbaren Lösungsmittel mit der gleichen Menge im Gleichgewicht steht. Im stärker adsorbierbaren Lösungsmittel wird also schwächer adsorbiert.

Hat man anderseits Lösungsmittel von ungefähr gleicher Adsorbierbarkeit, wie das vielfach bei verschiedenen organischen Flüssigkeiten der Fall sein wird, aber ein Adsorptiv, das in ihnen verschieden stark löslich ist, so kann man in Formel (2), S. 249, das Glied

$$\varepsilon_M \frac{V_A}{V_M}$$

angenähert konstant setzen. Dann muß bei gleichen adsorbierten Mengen des gleichen Stoffs die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung der Löslichkeit proportional sein; im Lösungsmittel, in dem der Stoff löslicher ist, wird er auch weniger adsorbiert.

Dies wurde durch Versuche von *Lundelius*[1]) gut bestätigt. Er maß die Adsorption von Jod an Blutkohle in Lösung von Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, in welchen drei Flüssigkeiten das Jod mit violetter Farbe gelöst ist. Die Adsorptionsisothermen waren im logarithmischen Netz völlig parallel, man kann also die Gleichgewichtskonzentrationen für beliebige adsorbierte Mengen vergleichen. Es ergab sich

$$c_{CS_2} : c_{CCl_3H} : c_{CCl_4} = 4{,}5 : 2 : 1,$$

während man für die Löslichkeiten[2]) bei 14,5° in einem relativen Maße findet:

$$L_{CS_2} : L_{CCl_3H} : L_{CCl_4} = 69{,}1 : 14{,}3 : 8{,}1 = 4{,}8 : 1{,}8 : 1.$$

Förderlich ist wiederum die Unterscheidung von kapillaraktiven und kapillarinaktiven Lösungen. Zu den kapillarinaktiven Lösungen gehören einmal die Lösungen in organischen Lösungsmitteln, in denen andere gelöste Stoffe, wie organische Stoffe, Halogene u. a. schwach oder nur mäßig adsorbiert werden. In verdünnter Lösung gilt allgemein die Adsorptionsisotherme. In erster Annäherung beobachtete man vielfach, daß Stoffe verwandter Art, etwa aromatische Stoffe, wie Benzoesäure und ihre Abkömmlinge, Phenol, aromatische Aldehyde u. dgl. in äquimolarer Konzentration ungefähr gleich stark adsorbiert werden[3]). Es erinnert dies

[1]) Kolloidzeitschr. **26**, 145 (1920).
[2]) *Bruner*, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 145 (1898).
[3]) Siehe z. B. *Freundlich* u. *E. Posnjak*, loc. cit., S. 261.

an das Verhalten dieser Lösungen bezüglich der Oberflächenspannungen (vgl. S. 77), wenn es sich dort auch um ein Anwachsen des σ handelt, hier dagegen um eine positive Adsorption. Schwach oder nur mäßig stark adsorbiert werden in wäßriger Lösung namentlich die Salze, vor allem die anorganischen, und die anorganischen Säuren und Basen, die später (vgl. S. 272) erörtert werden sollen.

Kapillaraktive Lösungen hat man wiederum vor allem bei den wäßrigen Lösungen vieler organischer Stoffe, der Fettsäuren, Urethane, der aromatischen Säuren, der Phenole, Kampfer, Alkaloide, Farbstoffe u. a. m., dann auch der Halogene.

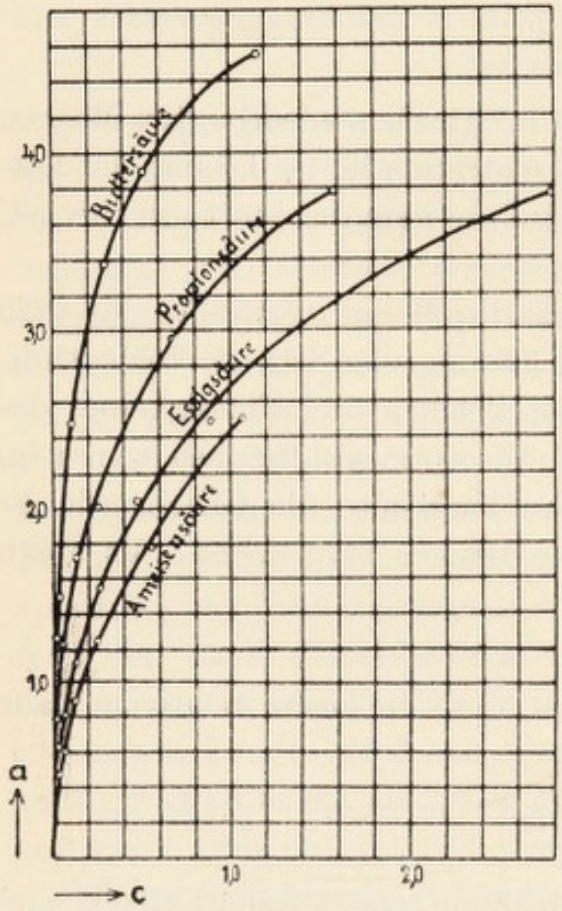


Fig. 38a. Adsorptionsisothermen von wäßrigen Fettsäurelösungen.

Hier begegnet man zunächst von neuem der *Traubeschen* Regel (vgl. S. 88): Die Adsorption organischer Stoffe in Wasser nimmt stark und regelmäßig zu beim Ansteigen in den homologen Reihen. Fig. 38 *a* und *b* zeigen die *a*-*c*-Kurven bzw. lg *a*-lg *c*-Geraden für die Adsorption von Ameisen-, Essig-, Propion- und *n*-Buttersäure in wäßriger Lösung durch Blutkohle[1]); die Ähnlichkeit mit den Fig. 12 und 13 springt in die Augen. Zur zahlenmäßigen Fassung vergleicht man wie auf S. 89 bei gegebenem a die Konzentration c_n des einen Stoffes mit dem c_{n+1} des in der homologen Reihe nächst höheren Stoffes. Es ist $\frac{c_n}{c_{n+1}}$ angenähert konstant und ungefähr gleich 2 bis 3, wie aus den nachfolgenden Tabellen hervorgeht. Man kann zum Vergleich natürlich auch die Größe $\frac{a_{n+1}}{a_n}$ verwenden (vgl. S. 91), wie es in Tab. 67 geschehen ist. q hat im allgemeinen einen Wert von etwa 1,5[2]).

---

[1]) Nach Messungen von *Freundlich*, loc. cit., S. 232.

[2]) Als weiteres Beispiel sei die Adsorption von Isobutyl- und Isoamylalkohol an Kohle erwähnt (*van Duin*, loc. cit., S. 236).

Daß $\mathfrak{p}$ (und $\mathfrak{q}$) etwas kleiner sind als bei der Erniedrigung des σ, beruht darauf, daß man dort eben die Erniedrigung der Oberflächenspannung,

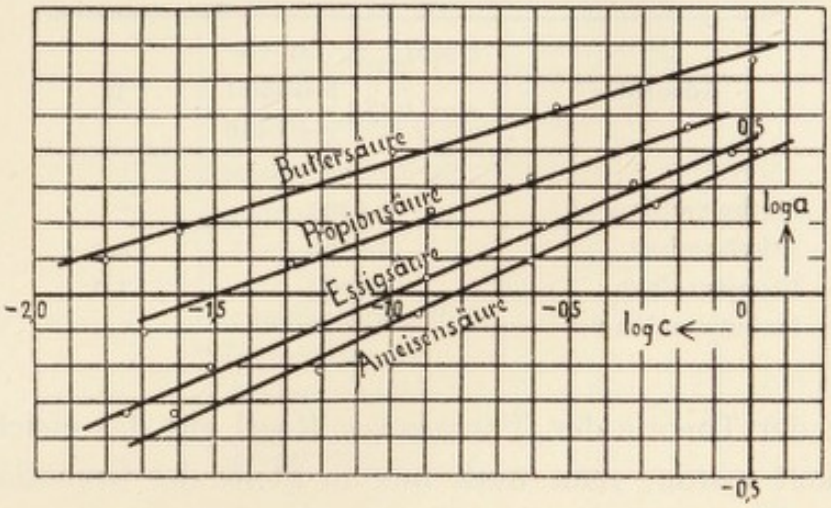


Fig. 38b. Adsorptionsisothermen von wäßrigen Fettsäurelösungen im logarithmischen Netz.

hier die adsorbierten Mengen vergleicht, und der zahlenmäßig noch nicht sicher bekannte Zusammenhang zwischen beiden Größen zu berücksichtigen wäre.

Tabelle 66[1]).

Traubesche Regel für die Adsorption von Fettsäuren an Blutkohle. $t = 25°$.

Adsorptiv	c Mol i. L. für ein $a = 1{,}26$ $\frac{\text{Millimol}}{g\text{-Kohle}}$	$\mathfrak{p}$
Ameisensäure	0,251	—
Essigsäure .	0,169	1,48
Propionsäure.	0,056	3,01
n-Buttersäure	0,016	3,48

Tabelle 67[1]).

Traubesche Regel für die Adsorption von Fettsäuren an Blutkohle. $t = 25°$.

Adsorptiv	a $\frac{\text{Millimol}}{g\text{-Kohle}}$ für ein $c = 0{,}1$ Mol i. L.	$\mathfrak{q}$
Ameisensäure	0,79	—
Essigsäure .	1,00	1,26
Propionsäure	1,55	1,55
n-Buttersäure	2,43	1,56

[1]) Nach Messungen von *Freundlich*, loc. cit., S. 232.

Tabelle 68[1]).

Traubesche Regel für die Adsorption von Urethanen an Blutkohle. Zimmertemperatur.

Adsorptiv	c Mol i. L. für ein $a = 1{,}585 \frac{\text{Millimol}}{g\text{-Kohle}}$	p
Methylurethan . .	0,0437	—
Äthylurethan . . .	0,0190	2,3
Propylurethan . .	0,0093	2,0
Isobutylurethan . .	0,0050	1,9

Bezüglich der Theorie der *Traubeschen* Regel gilt das gleiche, was auf S. 92 entwickelt wurde; man muß nur an Stelle der Grenzfläche flüssig-gasförmig die Grenzfläche fest-flüssig setzen. Offenbar treten die Unterschiede in der spezifischen Anziehung zwischen Adsorbens und adsorbiertem Stoff ganz zurück gegen die Unterschiede in den Arbeiten, die erforderlich sind, um 1 Mol des adsorbierten Stoffes aus der Grenzfläche in das Innere der Lösung zu bringen. Ferner darf man annehmen, daß die CH_2-Ketten völlig in der Grenzfläche liegen.

Sehr auffallend sind einige konstitutive Einflüsse, die bei einer Reihe von Adsorbentien (Kohle, Fasern, Eisenoxyd u. a.) beobachtet wurden. Die aromatischen Stoffe (Benzoesäure und ihre Abkömmlinge, Anilin, Phenol usw.) werden im allgemeinen stärker adsorbiert als die aliphatischen; daher wohl auch die starke Adsorption der Alkaloide, Farbstoffe u. dgl. Die Einführung der Sulfogruppe vermag diese Vergrößerung der Kapillaraktivität weitgehend wieder rückgängig zu machen. Benzolsulfosäure und Sulfoanilsäure werden nur etwa ebenso stark adsorbiert wie Propionsäure. Abkömmlinge der Benzoesäure mit Halogen- oder Nitrogruppen werden dagegen eher besser als schlechter adsorbiert. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die Adsorption verschiedener Stoffe durch Blutkohle. Es sind wiederum nicht die Adsorptionswerte a angeführt (vgl. S. 260), sondern die bei einer Konzentration $c = 0{,}01$ Mol i. L. adsorbierten Mengen.

[1]) Nach Messungen von *Rona* und *von Tóth*, Biochem. Zeitschr. **64**, 288 (1914). Der Vergleich wird dadurch erschwert, daß die Versuche nicht über einen größeren Konzentrationsbereich ausgedehnt sind. Glücklicherweise liegen sich die adsorbierten Mengen ziemlich nahe (bei etwa 1,6 $\frac{\text{Millimol}}{g\text{-Kohle}}$); man kann also c-Werte bei gegebenem a vergleichen, wie es in der Tabelle geschehen ist.

Tabelle 69[1]).

Absorbierbarkeit verschiedener Adsorptiva in wäßriger Lösung durch Blutkohle. t meist 25°, nur beim Brom 0°.

Adsorptiv	$a\left(\frac{\text{Millimol}}{g \text{ Kohle}}\right)$
Essigsäure	0,37
Propionsäure . . .	0,57
n-Buttersäure . . .	1,04
Monochloressigsäure	0,76
Dichloressigsäure .	0,74
Trichloressigsäure .	0,66
Bernsteinsäure . .	1,30
Benzoesäure . . .	3,27
Salizylsäure . . .	3,04
Pikrinsäure. . . .	1,31
Sulfanilsäure . . .	0,72
Phenol	1,86
Anilin	2,40
Brom	4,73

Wie weit geht die Adsorbierbarkeit eines Stoffes — also seine Kapillaraktivität an der Grenzfläche fest-flüssig — mit seiner Kapillaraktivität an der Grenzfläche flüssig-gasförmig parallel? Eine solche Symbasie ist nicht notwendig, man kann die Betrachtungen auf S. 121 für die Grenzfläche flüssig-flüssig ohne weiteres auf die Grenzfläche fest-flüssig übertragen. Es ist aber der Mühe wert zu prüfen, wie weit der Parallelismus vorhanden ist. Daß für die Fettsäuren und Urethane an beiden Grenzflächen die *Traubesche* Regel gilt, wurde schon hervorgehoben. Deutlich ist der Parallelismus für die drei gechlorten Essigsäuren. Die Unterschiede in der Kapillaraktivität bezüglich der Oberflächenspannung ihrer wäßrigen Lösungen sind gering; die Dichlorsäure erniedrigt (in einer Konzentration zwischen 0,2 und 0,8 Mol) das σ etwas stärker als die beiden anderen[2]). Bei der Adsorption durch Kohle (siehe Tab. 69) und durch Hautpulver[3]) liegen sich die Adsorptionsisothermen zum Teil so nahe, daß sie sich überschneiden; bei größeren Konzentrationen wird die Disäure am stärksten adsorbiert, im Gegensatz zum Verhalten bei der Oberflächenspannung die

[1]) Nach Messungen von *Freundlich*, loc. cit., S. 232.
[2]) Siehe *Drucker*, Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 641 (1905).
[3]) *Sliasny*, Collegium 1908, S. 117.

Monosäure allerdings stärker als die Trisäure. Dann tritt die Symbasie namentlich auch in der später zu besprechenden (vgl. S. 274) Regel zutage, daß Säuren und Alkalien stärker adsorbiert werden als ihre Salze, gerade wie sie auch die Oberflächenspannung des Wassers stärker herabsetzen als ihre Salze (vgl. S. 82).

Es gibt aber eine Reihe von Stoffen, die in wäßriger Lösung stark, ja sogar sehr stark adsorbiert werden, aber die Oberflächenspannung des Wassers nur wenig erniedrigen; es sind das z. B. Säuren wie die Bernsteinsäure, aromatische Verbindungen wie die Benzoesäure und ihre Abkömmlinge, Farbstoffe, Alkaloide u. a. m. Auch die Zucker[1]) (Trauben-, Milch- und Rohrzucker) werden verhältnismäßig gut adsorbiert — etwa so stark wie die Dichloressigsäure, — während sie die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen (S. 77). Versucht man zu unterscheiden, bei welchem Stoff der Parallelismus vorhanden ist und bei welchem nicht, so deuten die bisherigen Erfahrungen darauf hin, daß die flüchtigen Stoffe (wie die Fettsäuren usw.) ihn erkennen lassen, schwer flüchtige (wie Bernsteinsäure, Benzoesäure usw.) nicht. Man möchte dies folgendermaßen erklären: Bei den flüchtigen Stoffen ist auch der auf der Dampfseite liegende Teil in der Kapillarschicht wesentlich mit den Molekülen dieser kapillaraktiven Stoffe erfüllt, bei den nicht flüchtigen Stoffen ist dies weniger der Fall. Die durch die Anreicherung in der Grenzfläche bedingte Erniedrigung der Oberflächenspannung ist bei den nicht flüchtigen Stoffen danach geringer als bei den flüchtigen. Natürlich ist aber hier auch mit der spezifischen Anziehung zwischen Adsorbens und adsorbiertem Stoff zu rechnen.

Auch die Beziehung zum Lösebestreben ist bei der Adsorption an festen Adsorbentien deutlich ausgesprochen. Die stark adsorbierbaren aromatischen Stoffe sind in Wasser meist schwer löslich; für die Adsorption von Alkaloiden durch verschiedene Adsorbentien wurde die Symbasie zwischen Löslichkeit und Adsorbierbarkeit von *Berczeller* und *Csáki*[2]) nachgewiesen. Die schwach adsorbierbaren anorganischen Salze, Säuren und Basen sind leicht löslich. Ebenso ist die Löslichkeit der organischen Stoffe im organischen Lösungsmittel groß, während ihre Adsorbierbarkeit in ihnen gering ist. Immerhin sind auch hier Ausnahmen vorhanden, die deutlich zeigen, daß es sich bei der Adsorption nicht nur wie bei der Löslichkeit um die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und gelösten Stoffes handelt, sondern auch um die zwischen Adsorbens und gelöstem Stoff. So entspricht zwar die stärkere Löslichkeit der Benzolsulfosäure

[1]) *R. O. Herzog* und *Rona* u. *L. Michaelis*, loc. cit., S. 236; ferner *Wiegner*, Kolloidzeitschr. **8**, 126 (1911).

[2]) Biochem. Zeitschr. **53**, 238 (1913).

ihrer geringeren Adsorbierbarkeit; aber die Sulfanilsäure wird wenig stärker adsorbiert als sie, obwohl ihre Löslichkeit viel geringer ist; die recht lösliche Mellithsäure wird stark adsorbiert[1]).

Übrigens führt auch die auf S. 263 erwähnte Betrachtung über die Antibasie von Löslichkeit und Adsorbierbarkeit ein und desselben Adsorptivs in verschiedenen Lösungsmitteln zur gleichen Antibasie bei verschiedenem Adsorptiv in demselben Lösungsmittel, vorausgesetzt, daß die Molekularvolume der Adsorptive V_a nicht allzu verschieden sind.

Die Adsorption in einer Lösung mehrerer Stoffe.

Eine Reihe von Untersuchungen[2]) macht es möglich, sich ein wenn auch nur grobes Bild von der gleichzeitigen Adsorption mehrerer Stoffe zu verschaffen. Es sind folgende Punkte als wichtig hervorzuheben:

1. Für die Adsorptionsgeschwindigkeit gilt nach den bisherigen Erfahrungen das gleiche, was für die Adsorptionsgeschwindigkeit in reiner Lösung gilt. Sie ist groß, d. h. bei fein gepulverten, nicht zu feinporigen Adsorbentien wird das Gleichgewicht in wenigen Minuten erreicht. Dies trifft auch für den Fall zu, daß ein an zweiter Stelle zugesetzter Stoff einen an erster Stelle zugesetzten verdrängt, selbst wenn letzterer der stärker adsorbierbare ist. Daß unabhängig von der Reihenfolge derselbe Gleichgewichtszustand erreicht wird, mag durch folgendes Beispiel beleuchtet werden: Es wurde in einem Fall erst eine Benzoesäurelösung mit Kohle geschüttelt und dann Bernsteinsäurelösung hinzugefügt; die gesamte Säurekonzentration nach dem Erreichen des Gleichgewichtes betrug 0,1968 Äquivalent; als umgekehrt unter den gleichen Konzentrationsbedingungen erst die Bernsteinsäure und dann die Benzoesäure zugegeben wurde, fand sich eine Gleichgewichtskonzentration von 0,1978 Äquivalent (*Masius*).

2. Bei der Adsorption zweier kapillaraktiver Stoffe durch ein Adsorbens tritt meist eine gegenseitige Verdrängung ein; es wird also jeder der beiden Stoffe im Gemisch schwächer adsorbiert, als wenn er allein in der Lösung bei der gleichen Konzentration anwesend wäre (siehe aber S. 882). Die Verdrängung hängt stark von der Konzentration des Stoffes ab, indem der in größerer Konzentration vorhandene im allgemeinen auch stärker verdrängt wird. Aber noch überwiegender ist der Einfluß der Adsorbierbarkeit: Der in reiner Lösung stärker adsorbierbare Stoff kann auch in merk-

---

[1]) Diese Angaben nach Messungen von *Freundlich*, loc. cit., S. 232.

[2]) *L. Michaelis* u. *Rona*, Biochem. Zeitschr. **15**, 196 (1908); *Masius*, loc. cit., S. 238, ferner *Freundlich* u. *Masius*, *van Bemmelen*-Festschrift 1910, S. 88; *B. Schulz*, loc. cit. S. 254; *Freundlich* u. *Poser*, loc. cit., S. 246.

lich geringerer Konzentration den schwächer adsorbierbaren erheblich verdrängen. Daher macht sich auch der Reihenfolge der Adsorbierbarkeit gemäß die *Traubesche* Regel deutlich geltend. Dies geht aus der nachfolgenden Tabelle hervor; sie enthält Versuchsergebnisse von *Rona* und *v. Tóth*[1]) über die Verdrängung des Traubenzuckers an Tierkohle bei gleichzeitiger Adsorption von Urethanen.

Tabelle 70.

Die Verdrängung von Traubenzucker durch Urethane bei der Adsorption beider an Blutkohle. Zimmertemperatur.

Verdrängendes Adsorptiv	Konzentrat. d. Traubenzuckers (Mol i. L.) vor der Adsorption	nach der Adsorption	$a_{\text{Traubenzucker}}$	Konzentrat. d. Urethans (Mol i. L.) vor der Adsorption	nach der Adsorption	a_{Urethan}
—	0,050	0,029	0,51	—	—	—
Methylurethan .	0,050	0,037	0,32	0,072	0,031	1,0
Äthylurethan .	0,050	0,040	0,25	0,074	0,021	1,3
Propylurethan .	0,050	0,046	0,10	0,070	0,009	1,5
Isobutylurethan .	0,050	0,049	0,03	0,070	0,004	1,6

Es kommt so in vorbildlicher Weise eine »Vergiftung« zustande, die um so ausgeprägter ist, je größer der Unterschied der Adsorbierbarkeiten. Der Wichtigkeit dieser Erscheinungen wegen sei noch ein Beispiel von *Masius* mitgeteilt: Während in reiner Oxalsäurelösung ein $a = 1{,}25 \frac{\text{Millimol}}{g\text{-Blutkohle}}$ im Gleichgewicht mit einer Konzentration $c = 0{,}085$ Mol i. L. steht, genügt die Gegenwart einer Konzentration von 0,004 Mol i. L. Benzoesäure, um das a der Oxalsäure, das wiederum mit einem $c = 0{,}085$ im Gleichgewicht steht, auf 0,18 $\frac{\text{Millimol}}{g\text{-Kohle}}$ zu verkleinern.

Bei einem Gemisch eines kapillaraktiven Adsorptivs mit einem kapillarinaktiven, wie einem Salz, treten dieselben Verhältnisse ein, wie sie oben (vgl. S. 99) bei der Beeinflussung der Oberflächenspannung von wäßrigen Anilinlösungen durch Salze geschildert wurden: da die Salze das Lösebestreben des kapillaraktiven Stoffes herabsetzen, steigern sie seine Adsorbierbarkeit. Dies ist neuerdings von *Wiegner, Magasanik* und *Virtanen*[2]) für die Beeinflussung der Adsorption von Fettsäuren durch Salze bewiesen worden.

---

[1]) Loc. cit., S. 266.

[2]) Kolloidzeitschr. **28**, 51 (1921).

3. Im allgemeinen läßt sich die gewöhnliche Adsorptionsisotherme auf jeden Stoff im Gemisch anwenden, wie aus Fig. 39 hervorgeht, die sich auf eine Adsorption in angenähert äquivalenter Lösung an Blutkohle bei Zimmertemperatur bezieht; auch hier wieder c in Mol i. L., a in Millimol auf das Gramm Kohle. Meist ist der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ für die Adsorptionsisotherme eines Stoffes im Gemisch kleiner als in reiner Lösung. Der in reiner Lösung stärker adsorbierbare Stoff wird im Gemisch sowohl relativ wie absolut stärker adsorbiert als der schwächer adsorbierbare.

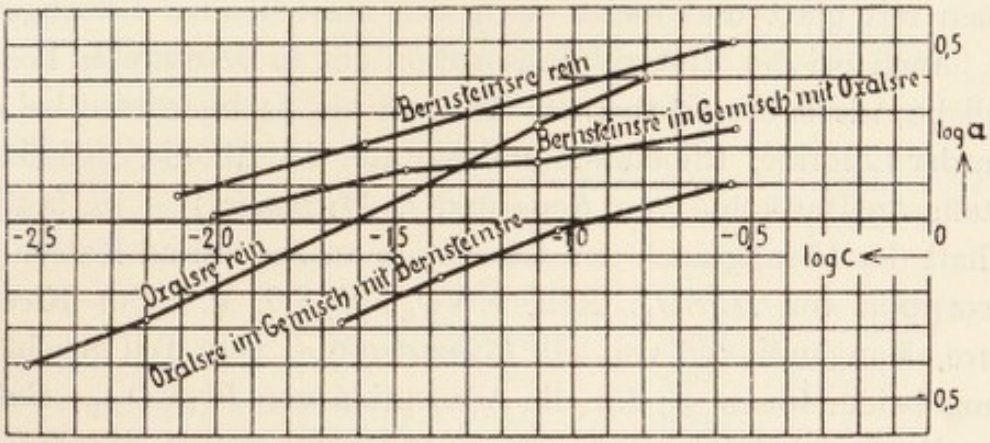


Fig. 39. Adsorptionsisothermen von Lösungen zweier Stoffe.

Diese Beziehungen gelten auch, wenn beide Stoffe stark adsorbiert werden, z. B. für die Adsorption von Benzoesäure und Salizylsäure durch Blutkohle und Fasertonerde in wäßriger Lösung[1]).

4. Die gesamte Adsorption — unabhängig von der Natur der einzelnen Stoffe auf die gesamte Molzahl berechnet — ist vielfach im Durchschnitt etwa ebenso groß wie sie sein würde, wenn der stärker adsorbierbare Stoff allein bei der gleichen Konzentration in der Lösung vorhanden wäre. Dies läßt sich aus den Versuchen von *Masius* ableiten und folgt dann auch deutlich aus Messungen von *Freundlich* und *Poser*. Diese Tatsache kann als Bestätigung der auf S. 194 erwähnten Auffassung von *Reichinstein* gelten, der die Gesamtzahl aller Moleküle in der Adsorptionsschicht konstant setzt. Wie dort bemerkt, kann es sich nur um eine angenähert gültige Beziehung handeln.

---

[1]) Siehe außer *Masius* namentlich *Freundlich* u. *Poser*, loc. cit., S. 246; auch die Adsorption von Methylurethan bei Gegenwart von Traubenzucker läßt sich durch die gewöhnliche Adsorptionsisotherme darstellen [*Rona* u. *von Tóth*, Biochem. Zeitschr. **64**, 293 (1914)].

Die Adsorption stark dissoziierter Stoffe.

Die Adsorption der starken Elektrolyte zeigt eine Reihe von Besonderheiten, so daß man vielfach glaubte annehmen zu müssen, es fände bei ihnen eine »elektrische« Adsorption statt, die von der gewöhnlichen kapillarchemischen zu unterscheiden wäre. Es soll die Richtigkeit dieser Auffassung zunächst dahingestellt bleiben und einfach gefragt werden: Wieweit gleicht die Elektrolytadsorption der Adsorption nicht oder wenig dissoziierter Stoffe, wieweit unterscheidet sie sich von ihr? Es handelt sich im folgenden stets um wäßrige Lösungen.

Man hat es sowohl bei einem einzelnen Elektrolyten wie bei Elektrolytgemischen mit glatt und meist rasch sich einstellenden Gleichgewichten zu tun. Auch bei der Elektrolytadsorption gilt in verdünnter Lösung die gewöhnliche Adsorptionsisotherme. Dies wurde nachgewiesen bei der Adsorption der Chloride, Rhodanide und Sulfate, der Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle an Blutkohle von *Rona* und *L. Michaelis*[1]) — sie bestimmten den Gehalt der Lösung nach der Adsorption an Anion und Kation —; für die Adsorption von H_2SO_4, KCl, KNO_3, K_2SO_4 u. a. an Kieselsäure, Zinnsäure, Mangandioxyd von *van Bemmelen*[2]) — zum Teil gleichfalls Bestimmung beider Ionen —; für die Adsorption von $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $HgCl_2$, $AgNO_3$, Ag-Azetat an Blutkohle von *H. Morawitz*[3]); die von NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $UO_2(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, Morphinchlorhydrat an Arsentrisulfidpulver von *Freundlich*[4]) — in beiden Fällen wurde der Gehalt an Kation analytisch bestimmt —; bei der von $NaCl$, KCl, NH_4Cl, $KCNS$, KNO_3, K_2SO_4, K_2CrO_7, K_2CrO_4, $K_4Fe(CN)_6$, K-Salicylat, K-Sulfanilat, K-Oxalat, K-Succinat an Fasertonerde von *Ishizaka*[5]) — in diesen Fallen wurde die Konzentration der Anionen nach der Adsorption gemessen —.

Die Größenordnung der adsorbierten Menge ist etwa 0,01—0,5 $\frac{\text{Millimol}}{\text{g-Adsorbens}}$ bei einer Konzentration von 0,01—0,1 Mol i. L. Die Adsorption ist also im allgemeinen viel geringer als bei den kapillaraktiven Stoffen; zu den Versuchen müssen viel größere Mengen Adsorbens verwendet werden. Der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ ist vielfach merklich kleiner als bei der Adsorption

[1]) Biochem. Zeitschr. **94**, 240 (1919).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **23**, 324, 379 (1881); Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 111 (1900) (gemeinsam mit *Klobbie*); **23**, 321 (1900); **36**, 380 (1903); Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 331 (1895); Die Adsorption. Dresden 1910.

[3]) Kolloidchem. Beihefte **1**, 301 (1910).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 385 (1910).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 97 (1913).

der Nichtelektrolyte; namentlich gilt dies für die Farbstoffsalze, die ja auch meist stark dissoziierte Elektrolyte sind. Man erkennt dies deutlich aus einem Vergleich der nachfolgenden Tabelle mit Tab. 59.

Tabelle 71.

Wert des Adsorptionsexponenten $\frac{1}{n}$ bei der Adsorption von Elektrolyten.

Adsorbens	Lösungsmittel	Adsorptiv	$\frac{1}{n}$	Beobachter
Blutkohle	Wasser	$Cu(NO_3)_2$	0,24	*Morawitz*[1])
»	»	Ag_2SO_4	0,33	»
»	»	Neufuchsin	0,186	*Freundlich* u. *Losev*[2])
»	»	Patentblau	0,19	»
»	»	Kristallponceau	0,15	»
Kohle	»	Methylenblau	0,12	*Pelet* u. *Grand*[3])
Arsentrisulfid	»	NH_4Cl	0,203	*Freundlich*[4])
»	»	$UO_2(NO_3)_2$	0,095	»
»	»	$Ce(NO_3)_3$	0,077	»
»	»	Neufuchsin	0,194	»
Gewachsene Tonerde .	»	$NaCl$	0,620	*Ishizaka*[5])
» »	»	NH_4Cl	0,610	»
» »	»	KNO_3	0,610	»
» »	»	K_2SO_4	0,523	»
» »	»	K-oxalat	0,360	»
Metazinnsäure	»	H_2SO_4	0,22	*van Bemmelen*[6])
Mangandioxydhydrat .	»	KOH	0,12	» [7])
Kieselgur	»	Methylenblau	0,11	*Pelet* u. *Grand*[2])
Kalzinierte Kieselsäure	»	»	0,14	»
Wolle	»	Patentblau	0,159	*Freundlich* u. *Losev*[2])
Seide	»	Neufuchsin	0,125	»
»	»	Patentblau	0,163	»
Baumwolle	»	Neufuchsin	0,253	»

Die allgemeine Adsorptionskurve verläuft gleichfalls so, wie sie auf S. 242 beschrieben wurde: Bei der Adsorption einiger Elektrolyte (HCl, $NaCl$, KCl, $CnSO_4$) durch Filtrierpapier fand *Evans*[8]) ein ausgesprochenes Maximum und darauffolgendes Sinken der adsorbierten Menge. Die Sättigung bei der Adsorption von Strychninnitrat und Farbstoffen,

[1]) Loc. cit., S. 272. [2]) Loc. cit., S. 246.
[3]) Kolloidzeitschr. **2**, 41 (1907).
[4]) Loc. cit., S. 272. [5]) Loc. cit., S. 272.
[6]) Journ. f. prakt. Chemie **23**, 337 (1881).
[7]) Ebendort **23**, 347 (1881).
[8]) Journ. of Phys. Chem. **10**, 290 (1906).

die auf S. 246 erwähnt wurde, hätte eigentlich erst hier aufgeführt werden dürfen, da es sich ja bei diesen um stark dissoziierte Stoffe handelt. Der kleine Wert des Adsorptionsexponenten kann also daher rühren, daß man sich bei diesen starken Elektrolyten schon bei kleinen Konzentrationen nahe bei der Sättigung befindet. Fälle von negativer Adsorption sind gleichfalls mehrfach, zuerst von *Lagergren*[1]), beschrieben worden; wenn auch gerade die Messungen von *Lagergren* nicht bestätigt worden sind, so ist es doch wahrscheinlich, daß Fälle von negativer Adsorption vorkommen, und daß sie sich auf Grund der allgemeinen Adsorptionsisotherme erklären lassen.

Wie bei der Veränderung der Oberflächenspannung des Wassers durch Elektrolyte begegnet man auch hier wieder der lyotropen Folge der Ionen. So fanden *Rona* und *L. Michaelis*[2]) bei der Adsorption an Blutkohle bei gleichem Kation folgende Reihe von Anionen:

$$CNS > J > Br > Cl > SO_4.$$

Weniger schlagend war es mit der Folge der Kationen, da der Unterschied zwischen *Na* und *K* nicht besonders auffallend war, während die Adsorbierbarkeit mit der Wertigkeit deutlich anstieg:

$$Al > Ca, \quad Mg > Na, \quad K.$$

Stärker als Aluminium werden vielfach Schwermetallkationen aufgenommen, worauf noch später (vgl. S. 286) näher eingegangen wird.

Bei manchen Adsorbentien verwischen sich anscheinend die Unterschiede zwischen diesen Ionen so stark, daß man wiederum der früher (vgl. S. 263) berührten Tatsache begegnet, daß nahe verwandte Stoffe in äquimolarer Lösung ungefähr gleich stark adsorbiert werden, so z. B. die Kationen $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ durch Arsentrisulfidpulver[3]), nur wenig schwächer $NH_4^{\cdot}$-Ion. Organische Ionen werden meist erheblich stärker adsorbiert. die Arylgruppe begünstigt die Adsorption stark, die Sulfogruppe erniedrigt sie: Von Fasertonerde wurde *K*-Salicylat und -pikrat stark adsorbiert, schwächer *K*-Succinat und *K*-Sulfanilat. Von Kohle[4]), Arsentrisulfidpulver[3]) u. a. werden Strychninnitrat, Morphinchlorid, basische Farbstoffe und Salze anderer organischer Basen wie Anilinchlorid u. a. viel stärker adsorbiert als anorganische Salze.

Schließlich noch eine Regelmäßigkeit, die ausgesprochen schon an der Grenzfläche flüssig-gasförmig und flüssig-flüssig ausgebildet ist: Die Säuren und Basen sind viel kapillaraktiver als ihre Salze[5]). Dies gilt auch für die

---

[1]) Loc. cit., S. 230. [2]) Loc. cit., S. 272.

[3]) *Freundlich*, Loc. cit., S. 272.

[4]) *Freundlich*, Kolloidzeitschr. **1**, 321 (1907).

[5]) Siehe schon *Lachaud*, Compt. rend. **122**, 1328 (1896).

Salze starker Säuren, nicht bloß für die schwach dissoziierter organischer Säuren. Einige Beispiele finden sich in nachfolgender Tabelle, mit Blutkohle als Adsorbens bei angenähert derselben Gleichgewichtskonzentration. Die Versuche mit Schwefelsäure und Sulfaten stammen von *Rona* und *L. Michaelis*[1]), die mit *o*-Nitrobenzoesäure und dessen Salz von *Freundlich*[2])

Tabelle 72.
Vergleich der Adsorption von Säuren mit der ihrer Salze.

Adsorptiv	c (Mol i. L.)	a $\frac{\text{Millimol}}{g \text{ Kohle}}$
H_2SO_4	0,0465	0,29
$(NH_4)_2SO_4$	0,0438	0,013
o-Nitrobenzoesäure . . .	0,045	4,5
o-nitrobenzoesaures Kalium	0,045	0,6

Nun die Unterschiede im Verhalten der starken Elektrolyte verglichen mit dem der Nichtelektrolyte:

Da ist zunächst die Erscheinung, daß Kation und Anion des Adsorptivs nicht in äquivalenter Menge adsorbiert werden. Dies kann so weit gehen, daß das eine Ion praktisch quantitativ aufgenommen wird, das andere ebenso quantitativ in Lösung bleibt. In anderen Fällen handelt es sich um mehr oder minder große Unterschiede in den adsorbierten Mengen der beiden Ionen. Selbstverständlich ist eine wirkliche Trennung der Ionen unmöglich; für das adsorbierte Ion tritt ein anderes in die Lösung ein. Die Erscheinung wurde wohl zuerst von *Knecht*[3]) bei der Adsorption basischer Farbstoffe an Fasern beschrieben, dann von *Vignon*[4]) auch für andere Salze an Fasern, von *v. Georgievics*[5]) bei Farbstoffen für Adsorbentien wie Ton, Glas u. a. m. Am eingehendsten haben sie letzthin *L. Michaelis* und *Rona*[6]) untersucht. Die nachfolgende Tabelle enthält Beispiele von äquivalenter Adsorption neben solchen, in denen starke Abweichungen von der Äquivalenz vorliegen. Früher neigte man der Meinung zu, es wären immer die aus dem Wasser stammenden Ionen,

[1]) Loc. cit., S. 272.
[2]) Loc. cit., S. 232.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1556 (1888); **22**, 1120 (1889).
[4]) Compt. rend. **116**, 517 (1893).
[5]) Färberzeitung 1894/95, S. 119, 188, 286; Chemikerztg. 1895, S 426.
[6]) Biochem. Zeitschr. **97**, 57 (1919).

Tabelle 73.

Äquivalente und nichtäquivalente Adsorption der Ionen eines Elektrolyten.

Adsorbens	Adsorptiv	c_0 (Millimol i. L.) (vor der Adsorption)	c (Millimol i. L.) (nach der Adsorption) für Anion	Kation
Blutkohle [1] .	NH_4Cl	102	92,5	93,5
»	NH_4Br	100,5	84,5	86,2
»	NH_4CNS	100	60,5	68,4
Kaolin [2] . .	Methylenblauchlorid	5	4,56	0
»	»	2,5	2,5	0
»	Diaminoacridiniumchlorid	2	2	0
»	Diaminomethylacridiniumchlorid	2	1,77	0

$H^{\cdot}$- oder OH'-Ion, die an Stelle des adsorbierten Ions das in der Lösung zurückgebliebene neutralisierten; die Adsorption wäre also vereinigt mit einer hydrolytischen Spaltung des Wassers. Schon nach Versuchen von *Freundlich* und *W. Neumann*[3]), erst recht nach denen von *L. Michaelis* und *Rona*, scheint eine solche spaltende Adsorption, wenn überhaupt, nur äußerst selten vorzukommen[4]). In fast allen Fällen findet sich vielmehr eine Austauschadsorption: Das Ion, das zum Neutralisieren in die Lösung tritt, stammt vom Adsorbens. Entweder hat das Adsorbens, wie gleich näher zu erörtern sein wird, das Wesen eines Elektrolyten, oder es enthält von vornherein Elektrolyte als Fremdstoffe adsorbiert, und es ist eins von deren Ionen, das in die Lösung geht. Demgemäß ist es meist gar nicht $H^{\cdot}$- oder OH'-Ion, das man nachher in der Lösung findet. Bei der Austauschadsorption an Kohle, Kaolin u. a. ist es vielfach Calciumion[5]), bei anderen, wie bei Eisenhydroxyd, Chlorion[6]).

Ein Versuch von *L. Michaelis*[7]) macht die Trennung von Anion und Kation bei der Austauschadsorption unmittelbar sichtbar: Wenn man einen

[1]) *Rona* u. *L. Michaelis*, Biochem. Zeitschr. **94**, 240 (1919).
[2]) *L. Michaelis* u. *Rona*, Biochem. Zeitschr. **97**, 57 (1919).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 538 (1909).
[4]) Vielleicht bei der Adsorption von Anilinsalzen (*Masius*, loc. cit., S. 238).
[5]) *Freundlich* u. *W. Neumann*, loc. cit. unter [3]); *L. Michaelis* u. *Rona*, loc. cit. unter [2]).
[6]) *L. Michaelis* u. *Rona*, Biochem. Zeitschr. **97**, 72 u. folg. (1919).
[7]) Pflüg. Arch. **97**, 634 (1903).

Tropfen von eosinsaurem Methylenblau auf Filtrierpapier tupft, so entsteht innen ein blauer Kreis, den ein roter Hof umgibt; das schwächer adsorbierbare Eosinanion ist mit einem aus dem Papier stammenden Kation weitergedrungen. Bei der Adsorption durch Papier handelt es sich im ausgesprochensten Maße um eine Austauschadsorption (vgl. S. 288). Auf Grund der bisherigen Erfahrungen wird im folgenden bei jeder nicht äqui-

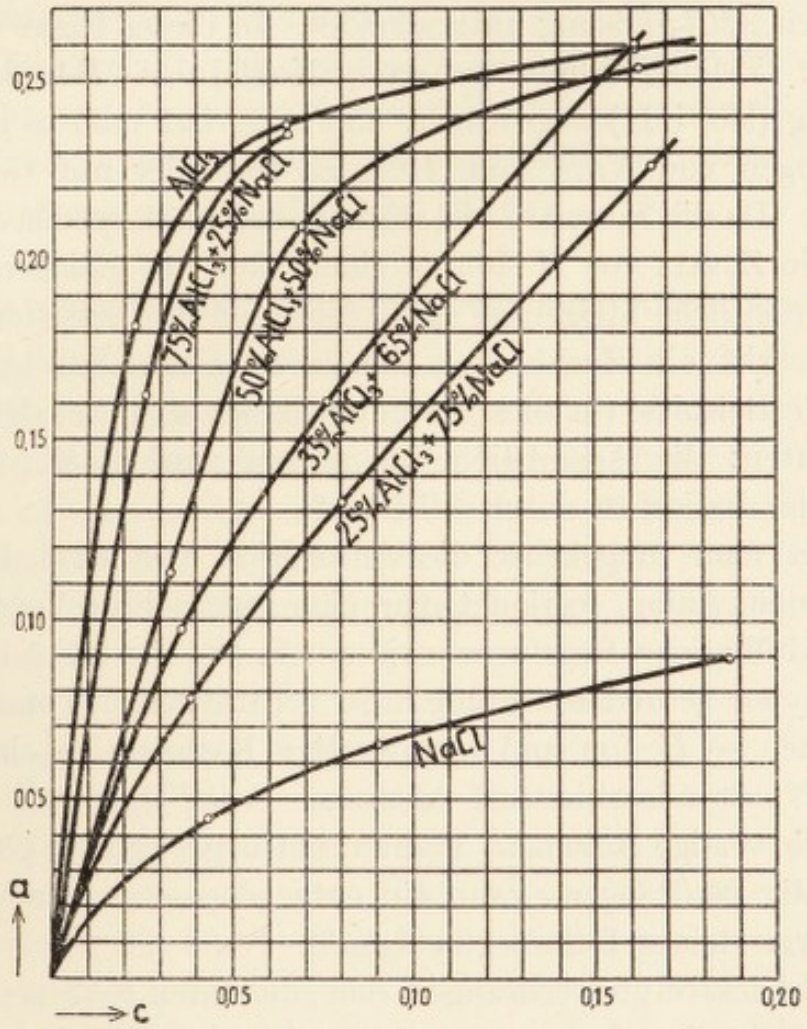


Fig. 40. Adsorptionsisothermen von Lösungen zweier Salze.

valenten Adsorption, wenn nicht besondere Gründe vorliegen, eine Austauschadsorption angenommen werden.

Auch die Verdrängung eines Adsorptivs durch ein zweites hat ein merklich anderes Gepräge, wenn es sich um Elektrolyte handelt. So kann ein Elektrolyt die Adsorption eines zweiten nicht bloß durch Verdrängung erniedrigen, er kann sie auch unter Umständen erhöhen oder richtiger, es kann die Adsorption eines Ions durch ein zweites, entgegengesetzt geladenes gesteigert werden. So werden *NaCl* und $AlCl_3$ durch Blutkohle in einer äquivalenten Adsorption aufgenommen, aber *NaCl* weit schwächer als $AlCl_3$; es wird also in einer *NaCl*-Lösung viel weniger *Cl'*-Ion adsor-

biert als in einer an Cl'-Ionen äquivalenten $AlCl_3$-Lösung. Versetzt man eine $NaCl$-Lösung mit $AlCl_3$, so wird in dieser gemischten Lösung viel mehr Cl'-Ion aufgenommen, weil eben das $Al\cdot\cdot\cdot$-Ion reichlich adsorbiert wird und eine äquivalente Cl'-Menge mitnimmt. Fig. 40 nach *Rona* und *L. Michaelis*[1]) läßt erkennen, wie schon bei einem verhältnismäßig geringen Zusatz von $Al\cdot\cdot\cdot$-Ion die Adsorption des Cl'-Ions so erhöht wird, daß sie sich in einer noch ziemlich Na'-ionreichen Lösung nicht stark von der in einer reinen $AlCl_3$-Lösung unterscheidet. In dieser Figur ist die adsorbierte Menge Cl'-Ion (Millimol auf das g Kohle) der Cl'-Ionkonzentration in der Lösung (Mol i. L.) zugeordnet, und zwar hat man es entweder mit reinen Lösungen von $NaCl$ und $AlCl_3$ zu tun oder mit Gemischen der beiden Salze. Da die Säuren so viel stärker adsorbiert werden als ihre Salze, so bewirkt ein Zusatz von H'-Ion zu einem Salz mit gleichem Anion eine ganz außerordentliche Steigerung der Adsorption des betreffenden Anions. Umgekehrt wirkt ein Zusatz von Alkali zu einem Salz mit gleichem Kation. Gute Beispiele für dies Verhalten findet man bei der Adsorption von Farbstoffen: die Adsorption der sauren wird stark durch Säuren erhöht, die der basischen durch Alkalien[2]).

Betrachtet man umgekehrt die Adsorption von zwei Kationen bei gleichbleibendem Anion, so findet man eine gegenseitige Verdrängung der Kationen und ähnliche Regeln, wie sie auf S. 269 für die Adsorption von Nichtelektrolyten gefunden wurden. So verdrängen die stark adsorbierbaren Kationen — H'-Ion und mehrwertige Kationen — einwertige Kationen, und stark adsorbierbare Anionen — OH'-Ion und mehrwertige Anionen — einwertige Anionen. Während also zwei gleich geladene Ionen sich gegenseitig verdrängen, kann ein entgegengesetzt geladenes Ion die Adsorption irgendeines Ions begünstigen[3]).

Auch Nichtelektrolyte verdrängen, den genannten Regeln entsprechend, Elektrolyte. Allerdings hat es, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, den Anschein, als ob diese Verdrängung geringer ist, als man es nach der verdrängenden Wirkung zweier Nichtelektrolyte aufeinander erwarten möchte[4]).

---

[1]) Biochem. Zeitschr. **94**, 250 (1919). [2]) U. a. *Siegrist*, loc. cit., S. 230.

[3]) Es sei noch auf die Messungen von *Estrup* [Kolloidzeitschr. **14**, 8 (1914)] und *Schilow* u. Frl. *Lepin* (loc. cit., S. 165) über die Adsorption an Kohle in Elektrolytgemischen hingewiesen; es gelang den Genannten im Gegensatz zu *L. Michaelis* und *Rona* nicht, die dabei maßgebenden Umstände klarzustellen.

[4]) *Kruyt* u. *van Duin*, Kolloidchem. Beihefte **5**, 269 (1914); *Rona* u. *L. Michaelis*, Biochem. Zeitschr. **94**, 251 u. folg. (1919). Die Angabe von *L. Michaelis* und *Lachs* [Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 1, 917 (1911)], daß Nichtelektrolyte Elektrolyte überhaupt nicht verdrängen, hat sich nicht allgemein bestätigt.

Es liegt noch nahe, die Frage aufzuwerfen: Wieweit ist man berechtigt, die schwachen Elektrolyte, wie die organischen Säuren, den Nichtelektrolyten gleichzusetzen, und wie weit macht sich bei diesen die Dissoziation geltend? Die bisherigen Erfahrungen lassen keinen Unterschied im Verhalten, verglichen mit dem der Nichtelektrolyte, erkennen. Die gegenseitige Verdrängung ist glatt und stark, und nach *Rona* und *von Tóth*[1]) bleibt die Verdrängung von Traubenzucker an Blutkohle durch Essigsäure die gleiche, wenn man die Konzentration an Azetat-Ion stark erhöht durch Zusatz von *Na*-Azetat, oder die des H-Ions durch Zusatz von Salzsäure; es kommt also auf die Adsorption und Verdrängung durch die Essigsäure selbst an. Dies Verhalten entspricht demgemäß ganz dem der Fettsäuren an der Grenzfläche gegen Luft (siehe S. 100).

Die Adsorption durch heteropolare Adsorbentien.

Auf Grund dieser Tatsachen wird man jedenfalls mit *L. Michaelis* und *Rona*[2]) eine polare Adsorption von einer apolaren unterscheiden. Zu der apolaren wird man die Adsorption von Nichtelektrolyten und schwachen Elektrolyten an den verschiedenen Adsorbentien zählen, wie sie in den vorangehenden Abschnitten S. 232 bis S. 271 besprochen sind, dann auch die Adsorption von starken Elektrolyten durch Kohle, vorausgesetzt, daß beide Ionen in äquivalenten Mengen aufgenommen werden. Mit einer polaren Adsorption hat man es zu tun, wenn Kationen und Anionen des Elektrolyten nicht in äquivalenten Mengen aufgenommen werden. Die Adsorption kann ausschließlich polar sein wie beim Kaolin u. a. (siehe Tab. 73), wenn nur die eine Ionenart adsorbiert werden kann; sie kann teils polar, teils apolar sein, wenn — wie bei der Kohle — sowohl Kationen wie Anionen adsorbiert werden, das eine aber im Überschuß, indem es austauschend ein Ion der an der Kohle befindlichen Verunreinigung verdrängt. Bei dieser gemischten Adsorption an der Kohle hat man eben Grund anzunehmen, daß die apolare Adsorption der Kohle selbst zuzuschreiben ist, die polare dagegen ihren Verunreinigungen. Austauschadsorption (und möglicherweise auch hydrolytisch spaltende Adsorption) sind nicht die einzigen Fälle polarer Adsorption. Man wird mit ihr auch rechnen, wenn etwa ein basisches Adsorbens eine Säure aufnimmt. Der Ausdruck: polare Adsorption ist wohl besser als: elektrische Adsorption; letzterer könnte den Gedanken wecken, als ob bei der polaren Adsorption im Wesen andere Kräfte wirksam sind als bei der apolaren. Dies ist aber nicht der Fall; man

---

[1]) Biochem. Zeitschr. **64**, 290 (1914).

[2]) Biochem. Zeitschr. **102**, 268 (1920).

hat es wohl bei der polaren Adsorption einfach mit der Adsorption heteropolarer Stoffe durch heteropolare Adsorbentien zu tun. Wie man sich derartige heteropolare Adsorbentien (amorph-feste und auch kristallinische) vorzustellen hat, sei zunächst etwas näher ausgeführt.

Man kennt Silikate, die in ausgesprochenem Maße befähigt sind, das Kation irgendeines Elektrolyten aus der Lösung aufzunehmen, während sie an diese ein Kation wieder abgeben, das von vornherein in ihnen enthalten war. Es sind dies einmal die von *Rob. Gans*[1]) zuerst bereiteten amorphen Permutite, die man durch Zusammenschmelzen von Quarz, Kaolin und Alkalikarbonat und nachfolgendes Auswaschen mit Wasser erhält. Sie bestehen wahrscheinlich aus Aluminatsilikaten. Dann die natürlichen kristallisierten Zeolithe von ähnlicher Zusammensetzung und wohl auch ähnlicher Konstitution. Die schönen Versuche von *G. Schulze*[2]) beweisen, daß dieser Austausch glatt und rasch bei Zimmertemperatur vor sich geht, und daß an ihm nicht bloß die äußere Oberfläche der Permutitkörnchen beteiligt ist, sondern auch in ausgedehntem Maße ihre innere Oberfläche. Es mag dahingestellt bleiben, ob es zweckmäßig ist, diese Aufnahme einfach als eine Adsorption an der inneren Oberfläche anzusehen, oder als Bildung einer festen Lösung, bei der es dann sozusagen auf eine Adsorption an der Oberfläche der Moleküle des Silikats ankäme. Diese Stoffe verhalten sich wie amorph-feste Elektrolyte, deren eines Ion — hier das Anion — träge ist und sozusagen das Gerüst bildet, während das bewegliche Kation das Gerüst gleichmäßig zu durchdringen vermag. Die Adsorbentien, die polar Elektrolyte adsorbieren, sind nun wahrscheinlich auch derartige amorph-feste Elektrolyte mit einem trägen und einem beweglichen Ion. Es soll damit nicht gesagt sein, daß sie notwendig wie manche Permutite dem beweglichen Ion schon in kurzen Zeiten das Hindurchdiffundieren gestatten. Dies ist gewiß bei manchen nicht undenkbar. Wahrscheinlicher ist zunächst, daß sich wesentlich nur die an die Lösung grenzende Oberfläche des festen Stoffes an diesem Austausch beteiligt. Man braucht sich bloß zu erinnern, daß Glas bei höheren Temperaturen in dicken Schichten glatt austauschend Ionen wie $Na^{\cdot}$-, $Ag^{\cdot}$-Ion u. a. aufzunehmen vermag[3]). Es ist dann aber nur natürlich, anzunehmen, daß die Oberfläche des Glases schon bei ge-

[1]) Jahrb. d. Königl. Preuß. Geolog. Landesanstalt **26**, 179 (1905); **27**, 63 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 168 (1915).

[3]) *Heydweiller* u. *Kopfermann*, Ann. d. Physik (4), **32**, 739 (1910); *G. Schulze*, ebendort (4), **40**, 335 (1913).

wöhnlicher Temperatur rasch das Kation austauschen kann, und in der Tat vermag Glaspulver Elektrolyte austauschend zu adsorbieren[1]).

Dies ist nicht die einzige Möglichkeit, wie ein solches amorph-festes heteropolares Adsorbens zustande kommen kann. Es könnte auch ein ursprünglich homöopolares Adsorbens eine so starke Neigung haben, Ionen von einem bestimmten Ladungssinn zu adsorbieren, daß diese Ionen, an der Grenzfläche fest verankert, die Rolle des trägen Ions übernehmen, während sich das entgegengesetzt geladene Ion wie das bewegliche Ion verhält. Oder das Adsorbens — etwa ein Oxyd — ist mit einem basischen Salz verunreinigt, und eine polare Adsorption ist nur so lange vorhanden, als das basische Salz daran beteiligt ist. Dies ist nach den Versuchen von *L. Michaelis* und *Rona*[2]) vielfach der Fall. Oxyde wie *HgO, NiO, ZnO* u. a., die man durch vorsichtiges Glühen aus Nitraten bereitet, adsorbieren austauschend saure Farbstoffe merklich, solange sie noch Spuren von Stickoxyden enthalten; entfernt man diese möglichst sorgfältig, so verschwindet auch das Adsorptionsvermögen.

Nun hat grundsätzlich jedes Ion als selbständiger Stoff seine charakteristische Adsorbierbarkeit. Da eine Trennung der Ionen in endlichen Mengen unmöglich ist, müßte bei der Adsorption eines stark adsorbierbaren Kations stets eine äquivalente Menge des Anions adsorbiert werden, wenn sich nicht hier bei den amorph-festen Elektrolyten die neue Möglichkeit eröffnete: Das stark adsorbierbare Kation verdrängt von der Oberfläche des Adsorbens eine äquivalente Menge des dort vorhandenen beweglichen Kations, das in die Lösung tretend die zurückgebliebene Menge Anion neutralisiert. So käme die polare Adsorption bei den heteropolaren Adsorbentien zustande. Dabei ist es durchaus möglich, daß die Hauptvalenzen eine stärkere Rolle spielen als sonst bei der Adsorption. Immerhin ist stets der auch von *Langmuir* betonte Unterschied[3]) gegenüber den gewöhnlichen chemischen Verbindungen vorhanden: Bei einer gewöhnlichen chemischen Verbindung reagieren ein oder mehrere Moleküle des Adsorbens mit allen ihren Valenzen mit den Molekülen des Adsorptivs, bei der Adsorption dagegen nur mit einem Teil; mit dem Rest wird das Gefüge des Adsorbens aufrechterhalten, sei es als Raumgitter (bei den kristallinischen Stoffen), sei es nach Art einer Binnendruckswirkung (bei den amorph-festen).

Die bisherigen Erfahrungen scheinen durchaus mit dieser Auffassung

[1]) *v. Georgievics*, loc. cit., S. 275.
[2]) Biochem. Zeitschr. **97**, 73 u. folg. (1919).
[3]) Loc. cit., S. 165.

im Einklang zu stehen. Einmal die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme und die Abhängigkeit von den gleichen Umständen, die auch sonst die Adsorbierbarkeit beeinflussen. Dann auch die Tatsache, daß ein Nichtelektrolyt Elektrolyte weniger verdrängt. Offenbar vermag der Nichtelektrolyt nicht an die Stelle des einen Ions zu treten, und den ganzen Elektrolyten könnte er bloß verdrängen, wenn er mit dem Kation auch das Anion verdrängte. Ist dieses als träger Bestandteil des amorph festen Elektrolyten unverdrängbar, so sollte der Nichtelektrolyt den Elektrolyten streng nicht verdrängen können, wie es *L. Michaelis* und *Lachs*[1]) ursprünglich glaubten gefunden zu haben. Es wäre zu prüfen, ob nicht z. B. manche Silikate, Glas u. dgl., durchaus zu dieser Art von Adsorbentien gehören, und ob bei ihnen nicht wirklich die Nichtelektrolyte außerstande sind, Elektrolyte zu verdrängen. Ist aber das Adsorbens imstande, beide Ionen zu adsorbieren, bevorzugt es nur das eine in gewissem Grade, so sollte eine Verdrängung beider Ionen durch Nichtelektrolyte eintreten können, wie sie tatsächlich beobachtet worden ist.

— Bei der eben erörterten Begünstigung der Adsorption eines Ions durch ein entgegengesetzt geladenes kommt es dagegen nicht auf eine polare Adsorption an. Die Begünstigung muß notwendig eintreten, wenn bei einer apolaren Adsorption etwa ein Kation stärker adsorbiert wird als ein anderes gleichzeitig in der Lösung vorhandenes Kation, und das Anion dann von dem stärker adsorbierbaren Kation mit an die Oberfläche gezogen wird. —

Auch die Abhängigkeit von der Natur des Adsorbens kann erheblich anders sein als bei der apolaren Adsorption. Bei dieser ist es durchaus möglich und häufig (vgl. S. 253), daß die Anziehung, die das Adsorbens auf das Adsorptiv ausübt, wenig spezifisch ist, verglichen mit der sehr verschiedenen Verwandtschaft des Adsorptivs zum Lösungsmittel, namentlich zum Wasser. Man begegnet demnach häufig der auf S. 253 berührten Regelmäßigkeit von der gleichen Reihenfolge der Adsorption bei verschiedenen Adsorbentien, der Gültigkeit der *Traubeschen* Regel u. a. m. Bei der polaren, der austauschenden, Adsorption dagegen wird oft die spezifische Anziehung zwischen Adsorbens und Adsorptiv die anderen Einflüsse überwiegen. Es kommt ja dann entscheidend darauf an, ob das träge Ion des Adsorbens ein Anion oder ein Kation ist. Ist es ein Anion, so werden bevorzugt oder allein Kationen adsorbiert, ist es ein Kation, entsprechend Anionen, und die größere und geringere Verwandtschaft des Adsorptivs zum Wasser ist nur in zweiter Reihe zu berücksichtigen.

---

[1]) Loc. cit., S. 278.

Nun macht sich die Natur des trägen Ions in der Ladung des Adsorbens geltend: Ist das Anion träge, so ist das Adsorbens negativ geladen, bei trägem Kation dagegen positiv, und zwar ist die Ladung, wie später (vgl. S. 347) noch zu erörtern sein wird, durch den Wanderungssinn gekennzeichnet, den Teilchen des Adsorbens bei der Kataphorese zeigen. So kommt es zu einem Zusammenhang zwischen dem Ladungssinn eines Adsorbens und seinem Adsorptionsvermögen: Ein polar adsorbierendes Adsorbens ist bestrebt, dasjenige Ion aufzunehmen, das die entgegengesetzte Ladung trägt. Deutlich äußert sich dies bei den basischen und sauren Anilinfarbstoffen, von denen die einen ein gut adsorbierbares Kation, die anderen ein gut adsorbierbares Anion haben. Sie sind bekanntlich meist stark dissoziiert, und wenn auch viele von ihnen mehr oder minder kolloid gelöst sind, so gibt es genug unter ihnen, die sich so wenig von wahrhaft gelösten Elektrolyten unterscheiden, daß man sie unbedenklich als Beispiel anführen kann; so etwa Methylenblau als basischer, Kristallponceau als saurer Farbstoff. Die Gegensätzlichkeit zwischen positiv und negativ geladenen Adsorbentien geht in vielen Fällen so weit, daß das positiv geladene Adsorbens nur saure Farbstoffe zu adsorbieren vermag, das negativ geladene nur basische. So nehmen die negativen Adsorbentien Bolus und Kaolin bloß basische Farbstoffe auf, keine sauren[1]). Die positive Fasertonerde läßt sich dagegen nicht als gut geprägtes Gegenstück dazu aufstellen (*Freundlich* und *Poser*[1])). Sie adsorbiert zwar saure Farbstoffe stark, aber zum Teil noch stärker basische Farbstoffe, und zwar in einer Folge, die der beim negativen Bolus gefundenen weitgehend gleicht (vgl. S. 285). Ähnlich scheinen sich die Ocker zu verhalten[2]). Die Adsorption der basischen Farbstoffe durch Kaolin ist streng austauschend, wie aus Tab. 73 hervorgeht. Wie es in dieser Hinsicht mit der Adsorption von basischen und sauren Farbstoffen durch Fasertonerde steht, ist noch nicht untersucht worden; das gleichfalls positive Eisenoxyd adsorbiert saure Farbstoffe rein austauschend (*L. Michaelis* und *Rona*[3])). Die Kohle nimmt basische wie saure Farbstoffe auf; streng äquivalent ist die Adsorption nicht, die Abweichung im Sinne eines Austausches läßt sich, wie schon gesagt, auf Verunreinigungen zurückführen[4]).

---

[1]) *Freundlich* u. *Poser*, loc. cit., S 246; *L. Michaelis* u. *Rona*, Biochem. Zeitschr. **97**, 57 (1919).

[2]) *Bouchonnet*, Bull. d. l. soc. chim. France **11**, 454 (1912).

[3]) Loc. cit., S. 276.

[4]) Namentlich *Freundlich* u. *Losev*, loc. cit., S. 246, *Freundlich* u. *Neumann*, loc. cit., S. 261; *L. Michaelis* u. *Rona*, loc. cit., S. 272.

Man wird aber gut tun, den Gedanken einer bloß spezifischen Adsorption bei der polaren Adsorption nicht allzu stark zu überspannen. Auch bei einer reinen oder teilweisen Austauschadsorption findet man oft die gleiche Reihenfolge in den Adsorbierbarkeiten verschiedener Adsorptive durch verschiedene Adsorbentien, also die durch Gleichung (2) (S. 253) dargestellte Regel, ein Zeichen, daß auch hier die Verschiedenheit der Arbeit, die erforderlich ist, um das Adsorptiv von der Oberfläche in das Lösungsmittel zu bringen, größer ist als die verschiedene Verwandtschaft zwischen Adsorbens und dem aufgenommenen Ion des Adsorptivs. So fanden *Freundlich* und *Losev* das in Tab. 74 wiedergegebene Verhalten für die Adsorption verschiedener Farbstoffe durch Kohle und einige Fasern.

Tabelle 74.

Adsorption durch verschiedene Adsorbentien. Zimmertemperatur.

$\left(\frac{a_{\text{Kohle}}}{a_{\text{Wolle}}}\right)_{\text{Kristallviolett}}$ [1]	= 8,19
$\left(\frac{a_{\text{Kohle}}}{a_{\text{Wolle}}}\right)_{\text{Patentblau}}$	= 9,92
$\left(\frac{a_{\text{Kohle}}}{a_{\text{Seide}}}\right)_{\text{Kristallviolett}}$	= 21,1
$\left(\frac{a_{\text{Kohle}}}{a_{\text{Seide}}}\right)_{\text{Patentblau}}$	= 26,9
$\left(\frac{a_{\text{Kohle}}}{a_{\text{Seide}}}\right)_{\text{Neufuchsin}}$	= 23,2
$\left(\frac{a_{\text{Kohle}}}{a_{\text{Baumwolle}}}\right)_{\text{Kristallviolett}}$	= 156
$\left(\frac{a_{\text{Kohle}}}{a_{\text{Baumwolle}}}\right)_{\text{Neufuchsin}}$	= 155

Wie eben schon bemerkt, adsorbieren Bolus und Fasertonerde[2]) eine Reihe basischer Farbstoffe in der gleichen Folge, und zwar lautet diese

---

[1]) Wie weit der Parallelismus der Adsorptionsvermögen bei Kohle und Wolle geht, steht noch dahin. Nach Versuchen von *Perold* [Über die Verbindungen der Wolle mit farblosen Aminen und Säuren. Diss. Halle 1904] ist die eben erwähnte Regel einigermaßen gültig, wenn man seine Messungen mit denen *Freundlichs* (loc. cit., S. 232) an Kohle vergleicht. *v. Georgievics* [*v. Georgievics* u. *Pollak*, Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **120**, 479 (1911)] erhielt dagegen bei der Adsorption von Säuren durch Wolle eine wesentlich andere Folge. Es ist wahrscheinlich, daß die Wolle als merklich quellbares Adsorbens durch die Säure erhebliche Veränderungen erfährt.

[2]) *Freundlich* u. *Poser*, loc. cit., S. 246.

Chrysoidin > Malachitgrün > Auramin > Neufuchsin > Methylenblau > Methylgrün.

Dabei ist wichtig, daß die beiden Adsorbentien entgegengesetzte Ladungen tragen, die Adsorption beim Bolus streng polar ist, bei der Fasertonerde nur zum Teil. Auch bei der Kohle ist die Reihenfolge ähnlich. Chrysoidin ist auffallend stark adsorbierbar, Methylgrün schwach.

Marc[1]) betont, daß diese Regel namentlich dann hervortritt, wenn man die adsorbierten Mengen bei der Sättigung, also im Maximum der Adsorption, vergleicht. Allerdings beziehen sich seine Angaben wesentlich auf hydrophile Kolloide. *Tswett*[2]) benutzt die verschieden starke Adsorbierbarkeit verschiedener Chlorophyllfarbstoffe zu ihrer Trennung und fand bei verschiedenen Adsorbentien (Calciumkarbonat, Zuckerpulver u. a. m.) die gleiche Folge.

Der Betrag an polarer und apolarer Adsorption kann an einem und demselben Adsorbens trotzdem sehr verschieden sein. So ist bei der streng polaren Adsorption des Methylenblaus an Kaolin etwa 12 g Kaolin 1 g Blutkohle — die nur zum Teil polar adsorbiert — gleichwertig; bei der rein apolaren Adsorption des Heptylalkohols dagegen ist die Adsorption an Kaolin viele tausendmal schwächer als die an der Kohle.[3])

Die Ladung eines Adsorbens ist nun stark durch die Anwesenheit anderer Ionen beeinflußt, und es fragt sich: Wieweit ändert sich dadurch parallel die Adsorptionsfähigkeit. Der zu erwartende Parallelismus ist in der Tat deutlich vorhanden, wenn sich auch der ursächliche Zusammenhang nicht immer klar erkennen läßt. So werden manche Adsorbentien durch Behandeln mit Säuren positiver. Auf die Gründe wird später näher eingegangen werden; es kann eine Beladung mit $H^{\cdot}$-Ion vorliegen oder die Bildung von trägen Kationen. Es wäre danach zu vermuten, daß von einem solchen stärker positiven Adsorbens saure Farbstoffe reichlicher adsorbiert würden, basische weniger reichlich. *Siegrist*[4]) fand wirklich, daß mit Säuren behandelte Kohle Kristallponceau stärker aufnimmt als nicht vorbehandelte, Methylenblau schwächer. Aber da die Austauschverhältnisse nicht im einzelnen analytisch festgestellt wurden, so weiß

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 641 (1913).

[2]) Ber. d. deutsch. botan. Ges. **24**, 316, 384 (1906).

[3]) *L. Michaelis* u. *Rona*, Biochem. Zeitschr. **102**, 272 (1920).

[4]) Loc. cit., S. 230. Über den Einfluß von Elektrolyten auf die Adsorption von Farbstoffen siehe ferner *Pelet* u. *Grand*, Kolloidzeitschr. **2**, 41, 83 (1907); *Pelet* u. *N. Andersen*, ebendort **2**, 210 (1908); *Pelet* u. *Siegrist*, ebendort **5**, 235 (1909); *Pelet*, Bull. soc. Vaud. d. scienc. natur. **45**, 100 u. folg. (1909).

man nicht: Betrifft dies eine Veränderung der durch die Verunreinigungen der Kohle bedingten Austauschadsorption, oder wird die apolare Kohle durch bevorzugte Aufnahme von H'-Ion zu einem mehr polaren Adsorbens? Oder handelt es sich schließlich nur um die früher erwähnte Erscheinung, daß eine Säure stärker adsorbiert wird als ihre Salze? Spiegelbildlich verhält sich natürlich das OH'-Ion: Es lädt negativ auf, die Adsorption saurer Farbstoffe sollte benachteiligt, die basischer begünstigt sein; in der Tat wird nach *Siegrist* Kristallponceau von mit Alkali behandelter Kohle schwächer aufgenommen als von nicht vorbehandelter.

Ähnlich wie H'- und OH'-Ion wirken andere hochwertige und stark adsorbierbare Kationen und Anionen.

Eine noch ungeklärte Frage ist, ob der Einfluß, den z. B. Salze mit mehrwertigen Kationen auf die Adsorption des Jods durch Stärke, Saponarin u. a. ausüben (vgl. S. 255) sich mit diesen Einflüssen in Zusammenhang bringen läßt, oder ob er eine andere Ursache hat. Ein derartiger Zusammenhang ist etwas unwahrscheinlich, wenn man die Adsorption des Jods als durchaus apolar ansieht. Sollte sie aber polar sein, indem es sich doch um Polyjodide handelt, von denen man sich vorstellen könnte, daß sie sich auch mit anderen Anionen bilden, so möchte wohl die Verringerung der negativen Ladung des Adsorbens durch ein mehrwertiges Kation die Adsorption des Jods begünstigen. Eine andere Möglichkeit ist allerdings, daß eine Adsorption von kolloidem Jod vorliegt und die Salze koagulierend und daher die Abscheidung begünstigend einwirken.

Es sei noch einiges bezüglich der Adsorption von Schwermetallsalzen hinzugefügt. Bei ihrer Aufnahme durch Blutkohle[1]), die wohl eine äquivalente Adsorption ist, wurde nachgewiesen, daß ein Kation im allgemeinen um so stärker adsorbiert wird, je geringer seine Lösungstension, je größer seine Haftintensität ist. Es war eine Folge

$$Ag > Hg > Cu > Pb > Zn$$

vorhanden. Je kleiner die Lösungstension eines Metallions, um so geringer seine Neigung, ein Elektron abzugeben, um so fester also auch seine Bindung durch die Valenzelektronen an die Grenzfläche des Adsorbens. Auch Goldchlorid wird von Kohle stark adsorbiert. Man hat diese Tatsache benutzt, um die kleine Menge Gold im Meerwasser nachzuweisen[2]).

Sublimat nimmt entsprechend seiner geringeren Dissoziation eine Aus-

---

[1]) *H. Morawitz*, loc. cit., S. 272.

[2]) *Brussow*, Kolloidzeitschr. **5**, 137 (1909); und vor allem *H. Koch*, ebendort **22**, 1 (1918).

nahmestellung ein, und zwar wird es von Kohle und auch von anderen Adsorbentien stark adsorbiert, von Kohle ebenso stark wie etwa Buttersäure[1]). Die Adsorption des Sublimats wird nun sehr herabgesetzt durch die Gegenwart von Chloriden wie $NaCl$, $CaCl_2$ u. a.; die komplexen Anionen $HgCl_3'$ und $HgCl_4''$ werden also weit schwächer adsorbiert als das reine Sublimat[2]). Dies ist bemerkenswert, weil auch die Giftwirkung des Sublimats in entsprechendem Maße durch diese Chloride erniedrigt wird. Hierauf wird später noch einzugehen sein. Übrigens wird auch das Zirkonylchlorid von Kohle auffallend stark adsorbiert[3]).

Die Adsorbierbarkeit einzelner Ionen.

Bei der Adsorption der Elektrolyte kann man nur qualitativ auf die größere oder geringere Adsorbierbarkeit eines Ions schließen, wenn etwa — bei Kationen z. B. — bei gleichem Anion die Adsorption infolge des Ersatzes eines Kations durch ein anderes zu- oder abnimmt. Eine Trennung der Ionen kann niemals eintreten, und die beobachtete Adsorption ist stets ein Ausgleich zwischen dem Bestreben des stärker adsorbierbaren Ions, an die Grenzfläche zu gehen, des schwächer adsorbierbaren, in der Lösung zu bleiben; das stärker adsorbierbare wird das andere zum Teil an die Grenzfläche mitschleppen, das schwächer adsorbierbare umgekehrt zum Teil das stärker adsorbierbare in der Lösung zurückhalten.

In Grenzfällen kann man aber doch, wie *Rona* und *L. Michaelis*[4]) gezeigt haben, angenähert die Adsorbierbarkeit einer Ionenart zahlenmäßig feststellen. Befindet sich ein stark adsorbierbares Ion, etwa H'-Ion, in kleiner Konzentration in einer Lösung, die das Anion, etwa Cl'-Ion, in einem großen Überschuß enthält, so ist die adsorbierte Menge Cl'-Ion so groß, daß die von dem H'-Ion mitgeschleppte Menge zu vernachlässigen ist. Ist das andere noch vorhandene Kation, etwa K'-Ion, schwach adsorbierbar, so bleibt es bevorzugt in der Lösung, und die von ihm an der Grenzfläche des Adsorbens auf das H'-Ion ausgeübte verdrängende Wirkung kann in erster Annäherung vernachlässigt werden. Das H'-Ion kann sich sozusagen frei bewegen: Es braucht kein Cl'-Ion mitzuschleppen, es wird nicht merklich in der Lösung zurückgehalten; anders ausgedrückt: Ist das Cl'-Ion in großem Überschuß, so wird die Arbeit, die nötig ist, um es nach Gleichung (8), Seite 92 von der Oberfläche in die Lösung zu trans-

---

[1]) *H. Morawitz*, loc. cit., S. 272.

[2]) *Rona* u. *L. Michaelis*, Biochem. Zeitschr. **97**, 94 u. folg. (1919).

[3]) *Freundlich* u. *Kämpfer*, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 681 (1915).

[4]) Biochem. Zeitschr. **97**, 85 (1919).

portieren, von der kleinen Menge zugesetzter HCl nicht verändert werden, weil das Verhältnis der Konzentration in der Lösung zur adsorbierten Menge praktisch das gleiche bleibt; d. h. aber nichts anderes, als daß die Adsorption des H'-Ions kräftefrei vor sich gehen kann.

Man kann danach folgendes erwarten: In einer reinen, verdünnten (etwa 0,01 molaren) HCl-Lösung wird H'-Ion schwächer adsorbiert, als wenn man KCl zufügt; mit steigender KCl-Konzentration nähert sich die Adsorption des H'-Ions einem konstanten maximalen Grenzwert, der nicht von dem verschieden ist, den man etwa mit H_2SO_4 in einer K_2SO_4-Lösung erreicht. Dies stimmt nun in der Tat mit der Erfahrung überein, und zwar bei HCl, HNO_3 und H_2SO_4. Während z. B. in einer ursprünglich 0,0095-molaren, reinen HCl-Lösung 0,35 Millimol pro Gramm Blutkohle adsorbiert wurden, stieg diese Menge schon in einer Lösung, die ungefähr 0,0095-molar bezüglich HCl und 1-molar bezüglich KCl war, auf 0,45 und auf 0,46, wenn sie statt 1-molar 2-molar bezüglich KCl war. Nur wenig verschieden waren die Werte bei HNO_3 und H_2SO_4. Eine Lösung, die etwa 5 Millimol H'-Ion i. L. enthält, steht also im Gleichgewicht mit einer Blutkohle, an der etwa 0,45 Millimol pro Gramm Kohle adsorbiert sind.

Die gleiche Betrachtung läßt sich für das OH'-Ion anstellen und bestätigte sich in der gleichen Weise. Dabei ergab sich die überraschende Tatsache, daß H'- und OH'-Ion praktisch genau gleich adsorbiert werden. Dabei ist zu bemerken, daß in reiner Lösung OH'-Ion scheinbar erheblich weniger aufgenommen wird als H'-Ion; in einer ursprünglich 0,01-molaren KOH-Lösung wurden 0,27 Millimol OH'-Ion pro Gramm Kohle adsorbiert; die Menge stieg aber schließlich in einer 2-molaren KCl-Lösung auf 0,47 Millimol.

Die gleich starke Adsorbierbarkeit von H'- und OH'-Ion an Kohle ist die Ursache, daß die Kohle, vorausgesetzt, daß sie nicht stark aufladende Verunreinigungen enthält, so gar keine Neigung hat, sich in charakteristischer Weise in Wasser aufzuladen, wie sich dies z. B. an der geringen kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit von Kohleteilchen äußert.

Zellulose und einige andere Adsorbentien. Die Kapillaranalyse.

Die Adsorption an Zellulose (Filtrierpapier) ist nach *Rona* und *L. Michaelis*[1]) eine reine Austauschadsorption. Die apolare Adsorption von Stoffen wie Heptylalkohol u. a. ist überaus gering, recht merklich dagegen

[1]) Biochem. Zeitschr. 103, 19 (1920).

die von sauren und basischen Farbstoffen. Bei Methylenblau bleibt praktisch quantitativ das Cl'-Ion in der Lösung und wird durch $Ca^{\cdot\cdot}$-Ion aus dem Papier neutralisiert. Bei Eosinammon bleibt das $NH_4^{\cdot}$-Ion in Lösung. Infolgedessen ist auch die Adsorption durch aschehaltige Papiere stärker als die durch möglichst aschefreie. Es sind also die verunreinigenden Aschenbestandteile, namentlich wohl Calciumsilikat, die in austauschender Adsorption mit den Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

Die bei der Adsorption an Zellulose auftretenden Erscheinungen gehören zu den ältest bekannten Adsorptionsvorgängen[1]). Man braucht bloß die Lösung eines geeigneten Farbstoffes auf gewöhnlichem Filtrierpapier auslaufen zu lassen, um zu sehen, daß eine Trennung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel eintritt: In der Mitte bleibt ein gefärbter Kreis, der von einem farblosen Ring des weitergedrungenen Lösungsmittels umgeben ist. Daß die Grenze des gefärbten Kreises gegen den farblosen Ring so scharf ist, beruht auf der Gestalt der Adsorptionsisotherme[2]): Der steile Anstieg der adsorbierten Mengen in kleinen Konzentrationen hat zur Folge, daß auch einer sehr kleinen Konzentration, d. h. am Rande des gefärbten Kreises, eine verhältnismäßig große adsorbierte Menge zugehört.

Meist werden diese Versuche in der Weise angestellt, daß man breite Filtrierpapierstreifen in die zu untersuchende Lösung taucht und die Höhen bestimmt, bis zu denen der gelöste Stoff und das Lösungsmittel aufsteigen. Nach *Schönbeins*[3]) Vorgang hat *Goppelsroeder*[1]) diese Erscheinung in ausgedehntem Maße zu einem analytischen Verfahren, der Kapillaranalyse, ausgearbeitet. Sie ist vorzüglich geeignet, um rasch und mit einfachen Mitteln verwickelte Stoffgemische zu trennen, bei denen viele andere Verfahren versagen. Natürlich ist sie nicht auf gefärbte Stoffe beschränkt, da man durch nachträgliches Tränken mit geeigneten Reagentien die Papierzonen anfärben kann[4]). Die Empfindlichkeit des Verfahrens ist unter Umständen recht groß; *Goppelsroeder*[5]) konnte z. B. auf

---

[1]) Siehe namentlich *Goppelsroeder*, Verh. d. Naturf. Ges. in Basel **14** (1901) und Kolloidzeitschr. **4**, 23, 94, 191, 236, 312 (1909); **5**, 52, 109, 159, 200, 250, 305 (1909); **6**, 42, 111, 174, 213, 268 (1910); *Skraup*, Wien. Monatshefte **30**, 675, 773 (1909); *Skraup, Krause* u. *v. Bichler*, ebendort **31**, 753 (1910); *Skraup, v. Bichler, Lenz, E. Philippi, Priglinger*, ebendort **31**, 1067 (1910); *Skraup* (†) und *E. Philippi*, ebendort **32**, 353 (1911); *Krulla*, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 307 (1909); *Gordon*, Journ. Phys. Chem. **18**, 337 (1914).

[2]) *Krulla*, loc. cit., unter [1]).

[3]) Verh. d. Naturforsch. Ges. z. Basel, III. Teil, S. 249 (1861).

[4]) Siehe auch *Grüss*, Biologie und Kapillaranalyse der Enzyme. Gebr. Bornträger, Berlin 1912.

[5]) Kolloidzeitschr. **4**, 107 (1909).

diesem Wege 0,000 000 025 mg Methylenblau in 1 ccm nachweisen. Es ist wohl berufen, bei vielen physiologischen und biologischen Fragen (Nachweis bestimmter Stoffe in bestimmten Zellteilen u. dgl.) wertvolle Dienste zu leisten, zumal da die Grenze seiner Verfeinerung kaum erreicht ist: Man könnte feinste Papierfäden oder andere Fasern benutzen und das Mikroskop zur Erkennung der Farbzonen zu Hilfe nehmen.

Für eine rechnerische Auswertung sind derartige Versuche wenig geeignet, weil die adsorbierte Menge nicht mit einer bestimmten Konzentration im Gleichgewicht steht, sondern diese ändert sich für den Fall des auslaufenden Tropfens z. B. in konzentrischen Kreisringen, die nach der Peripherie abnehmen. Außerdem kommt es wesentlich auf die Geschwindigkeit an, mit der die Flüssigkeit eindringt und aufsteigt; diese soll später (vgl. S. 664) besprochen werden. Es würde deshalb zu weit führen, darauf einzugehen, wie die von *Holmgren*[1]) gefundene Gleichung

$$k = c_0 \frac{r^2 - r_a^2}{r_a^2}$$

— c_0 die Anfangskonzentration der Lösung, r der Radius des Flüssigkeitskreises, r_a der des gefärbten Kreises, k eine Konstante — zu deuten ist[2]).

Für die Theorie der polaren Adsorption wäre eine genaue Kenntnis des Verhaltens der Permutite und Zeolithe besonders wichtig. Trotz der ausgedehnten Arbeiten, die hierüber vorliegen[3]), läßt sich noch schwer beurteilen, wie man diese Erscheinung am zweckmäßigsten auffaßt. Bei manchen dieser Aluminosilikate vollzieht sich der Austausch der Kationen praktisch quantitativ. So fand *G. Schulze*[4]), daß Natriumpermutit, der einen Tag lang in einer mäßig konzentrierten Silbernitratlösung gelegen hatte, 96,5% seines Natriums (Kaliums, Calciums) gegen Silber aus-

---

[1]) Biochem. Zeitschr. **14**, 181 (1908); Kolloidzeitschr. **4**, 219 (1909).

[2]) Siehe darüber *H. Schmidt*, Kolloidzeitschr. **13**, 146 (1913); **24**, 49 (1919); **26**, 152 (1920).

[3]) Siehe u. a. *Wiegner*, Journ. f. Landwirtsch. **60**, 111, 197 (1912); Graf *Rostworowski* u. *Wiegner*, ebendort **60**, 223 (1912); *Wiegner*, Zentralbl. f. Mineral. u. Geol. 1914, 262; *Hissink*, Landwirtsch. Versuchsst. **81**, 377 (1913); *Rob. Gans*, Zentralbl. f. Mineral. u. Geol. **1913**, 699, 728; **1914**, 273, 299, 365; *Aarnio*, ebendort **1914**, 69; *Stremme*, ebendort **1914**, 80; Frl. *Zoch*, Chemie d. Erde **1**, 219 (1915); *Rothmund* u. Frl. *Kornfeld*, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **103**, 129 (1918); **108**, 215 (1919); **111**, 76 (1920); *G. Schulze*, Zeitschr. f. Elektrochem. **25**, 330 (1919).

[4]) Loc. cit., S. 280.

getauscht hatte[1]). Da das Natrium fraglos nicht ausschließlich an der Oberfläche liegt, muß man daraus folgern, daß die Silberatome, die ganze Masse durchdringend, die Natriumatome jedes Permutitmoleküls ersetzen. Man könnte sagen: es tritt eine feste Lösung ein. Aber es scheint doch fraglich, ob man diese als etwas wesentlich anderes von der Adsorption trennen soll. Die Kräfte, die die Lösungsmoleküle zusammenhalten, sind wohl ganz gleicher Art wie die bei der Adsorption wirksamen, wie später gelegentlich der Quellung noch näher zu erörtern sein wird (vgl. S. 923).

Die Ähnlichkeit mit der gewöhnlichen polaren Adsorption ist nun in der Tat groß. Die Gleichgewichte stellen sich oft glatt und leicht ein. Verfolgt man die Abhängigkeit der aufgenommenen Menge eines Kations von der Konzentration in der Lösung, so gilt meist weitgehend die Adsorptionsisotherme. Nun ist es, wie *Rothmund* und Frl. *Kornfeld*[1]) mit Recht betonen, richtiger, die Ergebnisse nicht auf die Konzentration eines Ions zu beziehen, sondern immer auf das Verhältnis der beiden Ionen, die in Austausch treten; denn es tritt ja stets für ein aufgenommenes Ion ein anderes in die Lösung. Es verändern sich also stets beide Konzentrationen. In dieser Hinsicht unterscheidet sich der Ionenaustausch von Permutiten wohl von der apolaren Adsorption in Gemischen, nicht aber von der polaren, austauschenden Adsorption; auch bei dieser tritt immer für ein ins Adsorbens eintretendes Ion ein anderes aus. Rechnet man daher, wie es hier geschieht, die polare Adsorption auch zu den Adsorptionserscheinungen, so ist sie in dieser Hinsicht nicht von dem Basenaustausch bei Permutiten und Zeolithen verschieden. Danach sollte man bei der austauschenden Adsorption die Rechnung gleichfalls stets auf das Konzentrationsverhältnis der in Wechselwirkung tretenden Ionen beziehen.

Rothmund und Frl. *Kornfeld*[2]) betrachten den Basenaustausch bei Zeolithen und Permutiten als Bildung einer festen Lösung und leiten von diesem Standpunkte aus für Ionen gleicher Wertigkeit bei völliger Dissoziation die Gleichung ab

$$\frac{a_1}{a_2} = \varphi\left(\frac{c_1}{c_2}\right); \qquad (1)$$

hier beziehen sich die Anzeiger 1 und 2 auf die beiden in Austausch tretenden Ionen. Nach dieser Gleichung ist das Gleichgewicht unabhängig vom Volum der Lösung, bleibt also unverändert, mag man Flüssigkeit hinzu-

[1]) Für die Vollständigkeit und Schnelligkeit ist anscheinend auch die Vorbehandlung der Zeolithe wichtig: ein frischer Desmin tauscht nach *Beutell* u. *Blaschke* [Zentralbl. f. Mineral. u. Geol. **1915**, 142] Basen vollständiger und rascher aus als ein entwässerter.

[2]) Loc. cit., S. 290; siehe auch *G. Schulze*, loc. cit., S. 280 u. 290.

fügen oder verdampfen. In gewissem Umfange erweist sich diese Beziehung als erfüllt. Sie kann nicht gegen die Auffassung einer polaren Adsorption ins Feld geführt werden, da sie ohne weiteres zustande kommen kann, wenn bei der gewöhnlichen Adsorption der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ für beide Ionen den gleichen Wert hat, was bei gleichwertigen Ionen nur wahrscheinlich ist. Die allgemeine Abhängigkeit der aufgenommenen Menge von der Konzentration geben die genannten Forscher durch eine Gleichung

$$\frac{a_1}{a_2} = \alpha \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{\frac{1}{n}} \qquad (2)$$

wieder, die völlig der Adsorptionsisotherme entspricht; auch der Exponent hatte Werte zwischen 0,3 und 0,7.

Es soll durch diese Betrachtungen nicht gesagt sein, daß man den Basenaustausch bei Permutiten und Zeolithen durchaus als polare Adsorption aufzufassen hat, nur daß die bisher vorgebrachten Gründe für die eine oder andere Anschauung noch nicht entscheidend zu sein scheinen. Vielleicht könnte man durch Untersuchung von ganz andersartigen Kationen wie denen der organischen Basen, der Farbstoffe u. dgl. und einen Vergleich ihres Verhaltens bei der gewöhnlichen Austauschadsorption, ferner die sichere Feststellung etwaiger Mischungslücken, wie sie *Rothmund* und Frl. *Kornfeld* bei der Aufnahme von Thallium und Calcium durch Natriumpermutit vermuten, eine sichere Auskunft geben.

Für die Frage, ob man gut tut, den Basenaustausch bei Permutiten und Zeolithen als polare Adsorption anzusehen oder nicht, ist die Tatsache wichtig, daß die Zeolithe auch apolar stark zu adsorbieren vermögen[1]). Zeolithe, wie Chabasit, Gmelinit u. a., können, wenn man ihr Wasser durch Erhitzen entfernt hat, Gase wie Ammoniak, Dämpfe wie die des Jods, Quecksilbers, Alkohols u. a., umkehrbar und rasch aufnehmen, wobei die optischen Eigenschaften zum Teil geändert werden und Pleochroismus auftritt. *G. Schulze*[2]) beschreibt neben dem Basenaustausch eine verhältnismäßig langsam sich einstellende Adsorption von Salzen in wäßriger Lösung durch manche Permutite. Eine Untersuchung ihres Verhaltens gegen Gase und Lösungen, noch verglichen mit dem Verhalten der Kohle unter ähnlichen Bedingungen, dürfte den Zusammenhang zwischen apolarer und polarer Adsorption weitgehend fördern.

[1]) *G. Friedel*, Bull. d. l. soc. franç. d. min. **19**, 263 (1896); **21**, 5 (1898); **22**, 5 (1899). *Grandjean*, Compt. rend. **149**, 866 (1909); Bull. d. l. soc. franç. d. min. **33**, 5 (1910).

[2]) Loc. cit., S. 290.

Sollte schließlich die Auffassung einer Adsorption vorzuziehen sein, so hätte man, da ja der Austausch praktisch quantitativ ist, eine Adsorption an den Molekülen des Permutits. Dies erscheint bei seinem starren Gerüst durchaus möglich.

Es kann nicht zugunsten der Auffassung einer Adsorption angeführt werden, daß sich die äußeren physikalischen Eigenschaften der Zeolithe und Permutite beim Basenaustausch verhältnismäßig wenig ändern. Dieser merkwürdigen Eigenschaft begegnet man bei vielen Siliciumverbindungen, auch dort, wo sich die chemische Zusammensetzung im gewöhnlichen Sinne stark ändert. So fand *Kautsky*[1]), daß man vom Calciumsilicid Si_2Ca durch Behandeln mit Salzsäure unter Bildung einer Reihe stark reduzierend wirkender fester Zwischenverbindungen (ungesättigte Siliciumverbindungen mit Bruttozusammensetzungen von Si_2OH_2 und $Si_2O_2H_2$) zur Kieselsäure gelangen kann, ohne daß sich äußerlich die Form der kristallinen Si_2Ca-Blättchen ändert. Auch diese Stoffe haben ein leicht zugängliches, sperriges Gerüst. Es äußert sich dies einmal in der Schnelligkeit, mit der chemische Reaktionen die feste Masse durchsetzen, und in der Fähigkeit, gelöste Stoffe stark zu adsorbieren, also sich z. B. mit Farbstoffen ganz gleichmäßig, durch die ganze Masse hindurch zu färben.

Aus dem eben Angeführten folgt, daß man jedenfalls den Basenaustausch bei den Zeolithen und Permutiten von der Austauschadsorption zunächst nicht unterscheiden kann. Wenn im folgenden von der einen oder anderen die Rede ist, so werden sie als gleicher Art betrachtet. Bekanntlich hat die Ackererde im weitesten Maße die Fähigkeit zu diesem Basenaustausch. Sie beruht teils auf einem Gehalt an zeolithartigen Silikaten, teils auf den sogenannten Humusstoffen, die, gelartig amorph, träge Anionen und bewegliche Kationen haben. Zu den Adsorbentien dieser Art gehören auch der Moostorf der Moore und das frische Torfmoos, Sphagnum, aus dem er entstanden ist. Sind auch diese Adsorbentien nicht eben eindeutig gegeben, so haben doch *Baumann* und *Gully*[2]) so reiche Erfahrungen an ihnen gesammelt, daß sie kurz besprochen werden mögen. Moostorf wie Torfmoos reagieren sauer bei unmittelbarer Berührung mit dem Reagenzpapier, sie geben aber nicht merklich Säure an Wasser ab.

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **117**, 209 (1921).

[2]) Mitt. d. K. Bayr. Moorkulturanstalt, Heft 4, S. 31 (1910). Die Kritik von *Tacke* u. *Süchting* [Landwirtsch. Jahrb. **41**, 717 (1911)] u. a. besteht wohl nur in Einzelheiten zu Recht [siehe noch *Gully*, Mitt. d. K. Bayr. Moorkulturanstalt, Heft 5, S. 85 (1913) u. *Aarnio*, Geol. Kommiss. i. Finland Geotekniske Meddelanden Nr. 16 (1915)].

Es ist dies eine Erscheinung, der man häufig bei Adsorbentien mit trägem Anion begegnet. Sie sind natürlich negativ geladen. Demgemäß adsorbieren sie aus Salzlösungen wesentlich die Kationen und geben dafür $H^{\cdot}$-Ion (und andere Kationen) an die Lösung ab[1]). Es gilt weitgehend die Adsorptionsisotherme. In nicht zu konzentrierten Lösungen werden ein- und zweiwertige Kationen bei gleichem Anion in äquimolarer Konzentration angenähert gleich stark adsorbiert. Die adsorbierte Menge Kation hängt auch von der Natur des in Lösung befindlichen Anions ab, sie wächst in der Reihenfolge

$$Cl,\ Br,\ NO_3 < SO_4 <$$ Azetat[2]).

Ob es hierbei mehr auf die Stärke der Säuren ankommt oder auf die lyotrope Folge, muß noch entschieden werden.

Hier wie bei vielen anderen polaren Adsorbentien ist zu beachten, daß die Vorbehandlung mit einer Elektrolytlösung, namentlich einer Säure, Veränderungen hervorrufen kann, die von vornherein nicht leicht zu erklären sind. Es ist keineswegs so, wie es bei amphoteren Stoffen, etwa den später zu erörternden Eiweißstoffen, die Regel ist, daß dadurch einfach eine positive Aufladung des Adsorbens erfolgt. Vielmehr können dadurch etwa adsorbierte andere Kationen, die die negative Ladung des Adsorbens herabsetzen, ausgewaschen und dadurch die negative Ladung des Adsorbens erhöht werden; es mag auch sein, daß die Säure geradezu das Adsorbens aufschließt und den Gehalt an trägen Anionen und dadurch die Ladung erhöht. So beschreibt *Harris*[3]) die Erscheinung, daß ein nicht stark austauschend adsorbierendes Kaolin durch Behandeln mit Säure und nachfolgendes Auswaschen viel stärker austauschend adsorbierte.

Wie die Kohle das Adsorbens mit dem stärksten Adsorptionsvermögen ist, so zeigt sie auch vorbildlich eine apolare Adsorption; allerdings — wie schon mehrfach bemerkt wurde — nicht rein, denn in mehr oder minder großem Maße beobachtet man daneben, namentlich auch bei Farbstoffen, einen Austausch. Immerhin scheint meist die apolare Adsorption zu überwiegen, wie ausgesprochen daraus hervorgeht, daß ja Elektrolyte weitgehend äquivalent adsorbiert werden. Man darf aus der apolaren Ad-

[1]) Eine austauschende und wohl als Adsorption zu deutende Aufnahme von Kationen am Zellgewebe von Pflanzen (auch lebenden) beschreibt *Devaux* [Compt. rend. **162**, 561 (1916)].

[2]) Auch *Masius* (loc. cit., S. 238) fand, daß bei der Adsorption von Anilinsalzen an Kohle Anilin aus der salzsauren Lösung schwächer adsorbiert wird als aus der essigsauren.

[3]) Biochem. Zeitschr. **64**, 289—290 (1914).

sorption folgern, daß es tatsächlich der Kohlenstoff ist, der die Adsorption bedingt, nicht die Verunreinigungen; von diesen rührt die in kleinem Maße vorhandene polare Adsorption her. Hierfür spricht weiter der Umstand, daß die Gasadsorption an Kohle, die bei der nichtelektrolytischen Natur der Gase notwendig apolar ist, weitgehend der in Lösungen parallel geht, d. h. vergleicht man verschiedene Kohlepräparate, denen man verschiedene spezifische Oberflächengrößen und einen größeren oder geringeren Betrag an Verunreinigung zuschreiben muß, so geht das Adsorptionsvermögen für Gase dem in Lösung parallel. So fand *H. Fischer*[1]), daß eine Reihe von Kohlepräparaten, die teils technischer Herkunft waren, teils aus dem Laboratorium stammten, in einer Folge

Spezialkohle > Tierblutkohle > Superiorkohle > Karbonkohle > Walnußkohle > Hainbuchenkohle

sowohl SO_2, C_2H_4 und CO_2 aus dem Gasraum wie Bernsteinsäure, Jod und Methylenblau in wäßriger Lösung adsorbierten.

Dieser Parallelismus kann unter Umständen dadurch völlig verwischt werden, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit sehr verschieden ist. Dabei genügt es nicht notwendig, daß man einfach lange genug, bis zur Einstellung eines endgültigen Gleichgewichts wartet. Der Bau der Kohle kann so dicht sein, daß ein Adsorptiv mit größeren Molekülen wegen der Feinheit vieler Poren an große Teile der inneren Grenzfläche gar nicht gelangt, die für die Adsorption eines Adsorptivs mit kleinen Molekülen voll in Rechnung zu setzen sind. Da die Gase meist kleinere Moleküle haben als viele gelöste Stoffe, so kommt die Verschiebung des Parallelismus durchweg in dem Sinne zustande, daß sehr dichte Kohlen, wie die Kokosnußkohle, im Gasraum reichlicher adsorbieren als in Lösung. Für gelöste Stoffe steht sie in der oben aufgestellten Reihe hinter der Karbonkohle, während eine sehr poröse Holzkohle der Firma *Friedr. Bayer & Co.*, Leverkusen, vor ihr hinter der Tierkohle zu stehen kommt. Bei den Gasen dagegen rückt die Kokosnußkohle und die gleichfalls recht dichte Walnußkohle vor die *Bayer*sche Kohle. Wie sehr die Adsorptionsgeschwindigkeit in Frage kommt, geht daraus hervor, daß das Gleichgewicht bei Kokosnußkohle mit Bernsteinsäure in wäßriger Lösung erst in vielen Stunden erreicht wird, mit gasförmiger Kohlensäure dagegen in wenigen Minuten, und prüft man gar das Adsorptionsvermögen durch einige Minuten langes Schütteln mit wäßriger Methylenblaulösung, wie es vielfach für die technische Prüfung des Adsorptionsvermögens von Kohle üblich ist, so hat die Kokosnußkohle in Lösung scheinbar ein viel kleineres Adsorptions-

[1]) Nach noch unveröffentlichten Versuchen.

vermögen, weil die großen Methylenblaumoleküle selbst in langen Zeiten die innere Oberfläche nicht völlig zu erreichen vermögen.

Für viele technische Zwecke, z. B. für die Verwendung der Kohle als Gasfilter, ist natürlich die Adsorptionsgeschwindigkeit ebenso wichtig, wenn nicht wichtiger, als das Adsorptionsvermögen — worunter immer die im Gleichgewicht aufgenommene Menge verstanden wird —, und die rasche Adsorption durch die genannte sehr poröse Kohle der Firma *Bayer* ist von besonderem Vorteil.

Daß bei dem Vergleichen dieser Kohlen der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ (beim gleichen Adsorptiv) nicht ganz gleich war, wie es nach *Mecklenburg*[1]) zu fordern wäre, wenn wirklich in diesem Falle das Adsorbens streng das gleiche, nämlich reiner Kohlenstoff, wäre, rührt daher, daß eben wohl auch die Verunreinigungen der Kohle für die Adsorption zu berücksichtigen sind, wie sie sich in der teilweise polaren Adsorption des Methylenblaus äußern.

Sieht man von der Forderung einer großen Adsorptionsgeschwindigkeit ab, so sollten die früher (siehe S. 180) berührten Verfahren, die zur Herstellung einer guten Gasadsorptionskohle dienen, auch eine in Lösung wirksame Kohle liefern. Schon *Th. Graham*[2]) fand, daß in Pottasche geglühtes, getrocknetes Blut eine in Lösung kräftig adsorbierende Kohle gibt, während man ohne Pottasche nur unwirksame Präparate erzielt. Im Einklang damit gelingt es in einem ähnlichen Verfahren durch Erhitzen von Holz u. a. mit Pottasche eine gute Gasadsorptionskohle zu erzielen, nicht aber, wenn unter den gleichen Versuchsbedingungen die Pottasche fehlt. Wie früher erwähnt, beruht hier die Wirkung der Pottasche wohl darauf, daß teerartige Verbindungen zersetzt werden, die teils die Kohleoberfläche mit Beschlag belegen, teils den Zugang zu inneren Oberflächenteilen durch Verstopfen der Poren verhindern.

Die Adsorption an kristallinischen Flächen.

Bisher handelte es sich so gut wie ausschließlich um die Adsorption an amorph-festen Adsorbentien. In den wenigen Fällen, in denen die Adsorption an kristallinischen Flächen berührt wurde (vgl. S. 245), unterschied sie sich nicht von der gewöhnlichen Adsorption. Es sind nun einige Tatsachen bekannt, die für die kristallinischen Adsorbentien charakteristisch zu sein scheinen. *Marc*[3]) glaubt, den allgemeinen Schluß ziehen zu können, daß Kristalle wesentlich solche wahrhaft gelösten Stoffe

[1]) Loc. cit., S. 250. [2]) Loc. cit., S. 180.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 710 (1911); **81**, 641 (1913).

adsorbieren, die mit ihnen isomorph sind. Die Versuche, die diesen Satz stützen, beziehen sich nicht auf eigentlich isomorphe Stoffe, sondern auf homöomorphe. Es sind das solche, die eine sehr ähnliche Kristallform haben und daher in paralleler Verwachsung miteinander kristallisieren können, während sie kaum feste Lösungen miteinander bilden und bei der Übersättigung nicht als Keime aufeinander wirken. So ist der Natronsalpeter, nicht der Kalisalpeter, mit dem rhomboedrischen Kalkspat homöomorph, während umgekehrt der Kalisalpeter und nicht der Natronsalpeter mit dem hexagonalen Aragonit homöomorph ist, und ebenfalls mit Bariumkarbonat, das mit dem Aragonit isomorph ist. Tatsächlich nahm gepulverter Kalkspat merklich Natronsalpeter auf, aber keinen Kalisalpeter, während umgekehrt fein gepulvertes Bariumkarbonat Kalisalpeter deutlich stärker aufnahm als Natronsalpeter.

Ein solches Verhalten ist nur wahrscheinlich. Isomorphe (bzw. homöomorphe) Atome und Atomgruppen können an der äußersten Grenze des Raumgitters Atome und Atomgruppen des Adsorbens ersetzen und werden es in einem solchen Maße tun, daß das Minimum der freien Grenzflächenenergie erreicht wird. Es ist wahrscheinlich, daß bei einer derartigen Aufnahme dieselben Gesetzmäßigkeiten gelten wie sonst bei der Adsorption. Man kann ja durchaus ähnliche Betrachtungen anstellen, wie sie *Langmuir* (vgl. S. 175) durchgeführt hat.

Man könnte weiter erwarten, daß die Adsorption eines Stoffes an verschiedenen Kristallflächen eines und desselben Adsorbens verschieden stark ist. Bei der Adsorption von Farbstoffen durch Kristalle liegen Erfahrungen vor, die hierfür sprechen; es ist aber zweckmäßig, diese Erscheinungen später (vgl. S. 460) gelegentlich der Erörterung der Kristallisationsgeschwindigkeit und ihrer Beeinflussung durch Fremdstoffe zu erörtern.

Hier sei nur noch einiges über die von *Marc* untersuchte Adsorption von Farbstoffen und von kolloid gelösten Stoffen wie Albumin, Dextrin, Stärke u. a. an kristallinischen Adsorbentien wie Harnsäure, $BaSO_4$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $PbCO_3$ u. a. bemerkt. Die wichtigsten Ergebnisse sind schon früher vorweg genommen worden: Es gilt weitgehend die Adsorptionsisotherme, es wird eine ausgeprägte Sättigung erreicht, oft schon bei ziemlich niedrigen Konzentrationen[1]); vergleicht man die adsorbierten

[1]) *Marc* macht darauf aufmerksam, daß die Sättigung bei manchen Adsorbentien und Adsorptiven allmählich und stetig bei wachsender Konzentration erreicht wird, bei anderen dagegen sieht es so aus, als wäre ein Knick in der Adsorptionsisotherme vorhanden. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß in den letzterwähnten Fällen die Adsorptive chemische Veränderungen an der Grenzfläche erfahren.

Mengen bei Sättigung, so ist die Reihenfolge bei der Adsorption bei den verschiedenen Adsorbentien die gleiche. Diese Befunde fügen sich gut der allgemeinen Theorie der Adsorption ein. Nicht erwähnt wurde früher, daß auch hier wieder ein Einfluß der Ladung des Adsorbens unverkennbar ist. Man kann deutlich zwei Gruppen unterscheiden: Die eine, zu der unter anderm Gips und $MgCO_3$ gehören, adsorbiert wesentlich nur basische Farbstoffe, ist also negativ geladen; die andere, bei der sich z. B. Sulfate und Karbonate des Strontiums, Bariums und Bleis befinden, nimmt fast allein saure Farbstoffe auf, ist also positiv geladen. Es fehlen auch nicht solche, die, wie die Kohle und die Fasertonerde (siehe S. 283) basische wie saure Farbstoffe adsorbieren. Offenbar muß man auch bei den kristallinischen Adsorbentien auf die Ladung achten, und damit auf die Unterscheidung von apolarer und polarer Adsorption.

Die Adsorption der Radioelemente.

Die Adsorption der Radioelemente muß besonders besprochen werden, da diese Stoffe in millionenmal kleinerer Menge in Betracht kommen, als bisher berücksichtigt wurde; in diesen Mengen verändern sie die Grenzflächenspannung nicht merklich, weil die adsorbierten Atome bzw. Moleküle nur vereinzelt in die Grenzflächenschicht gelangen. Man muß unmittelbar auf die anziehenden Molekularkräfte zurückgreifen, wenn man diese Adsorption erklären will.

Die Vermutung, die man zunächst haben könnte, daß man bei den überaus kleinen Konzentrationen keine strenge Regelmäßigkeit finden möchte, bestätigt sich durchaus nicht. Es stellte sich vielmehr nach den Untersuchungen von *Paneth* und *Horovitz*[1]) folgende Gesetzmäßigkeit heraus: Ein Radioelement wird dann von einem schwer löslichen heteropolaren Adsorbens — Salz oder Oxyd — stark adsorbiert, wenn es gleichfalls eine schwer lösliche Verbindung geben würde, vorausgesetzt, daß es in größerer Menge vorhanden wäre. So wird Radium von $BaSO_4$ und $BaCrO_4$ stark adsorbiert, weil eben auch $RaSO_4$ und $RaCrO_4$ schwer löslich sind, während es von $AgCl$ und Cr_2O_3 nicht adsorbiert wird, weil $RaCl_2$ und RaO leicht löslich sind. Das zur Bleiplejade gehörende Thorium B wird dann adsorbiert, wenn auch die betreffenden Bleiverbindungen schwer löslich sind; das zur Wismutplejade gehörende Thorium C dann, wenn es die betreffenden Wismutverbindungen sind.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 513 (1915); Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **123**, 1819 (1914).

Die Konzentration der betreffenden Radioelemente war in diesen Versuchen viel zu klein, als daß sie mit der Konzentration der in Lösung vorhandenen Anionen das Löslichkeitsprodukt hätte erreichen können. Es ließ sich auch zeigen, daß es nicht auf die Natur der in Lösung befindlichen Anionen ankommt, sondern auf das Anion des schwer löslichen Adsorbens.

Sehr einleuchtend ist folgende, von *Paneth*[1]) gegebene Erklärung, Betrachtet man das Löslichkeitsgleichgewicht kinetisch, so werden z. B. vom schwer löslichen $BaSO_4$ in einem fort $Ba^{\cdot\cdot}$- und SO_4''-Ionen in die Lösung treten, bzw. sich am festen Stoff ausscheiden. Sind Thorium B-Ionen in der Lösung vorhanden, so werden sie auch an die Grenzfläche des Adsorbens gelangen. Da sie mit SO_4-Ionen schwer lösliches *Th* B-Sulfat zu geben geneigt sind, so ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß sie sich mit den SO_4-Atomgruppen des Adsorbens in dem festen System so vereinigen, wie es *Ba*-Atome tun würden. Die Zahl der zurückgehaltenen *Th* B-Atome und damit deren Adsorption ist daher groß. Sind dagegen *Th* C-Ionen in der Lösung und gelangen diese an die Grenzfläche, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß sie zurückgehalten werden, viel geringer; sie werden vielmehr wegen der größeren Löslichkeit des *Th* C-Sulfats bestrebt sein, mit SO_4''-Ionen zusammen in Lösung zu gehen.

Auf einer derartigen Adsorption beruht, wie *Paneth*[1]) betont, die von *Fajans* und *Beer*[2]) beobachtete Erscheinung, daß ein Radioelement dann von einem schwer löslichen Niederschlag mitgerissen wird, wenn es selbst unter den entsprechenden Versuchsbedingungen einen schwer löslichen Niederschlag geben würde, falls es eben in größerer Menge vorhanden wäre.

Der reinste Fall einer derartigen Vertretung eines Atoms durch ein anderes ist die Isomorphie. Daß Isomorphie und Homöomorphie der Adsorption an heteropolaren, kristallinischen Adsorbentien günstig sind, wurde schon, wie oben S. 297 erwähnt, von *Marc* gefunden. Bei der lockeren Art der Bindung, wie sie die Adsorption auszeichnet, ist es aber durchaus wahrscheinlich, daß an der Grenzfläche auch andere Atome, sofern sie eine schwer lösliche Verbindung von der Art des Adsorbens geben können, die Absättigung bewirken. Es wäre wichtig zu prüfen, ob nicht bei der Adsorption durch isomorphe Adsorbentien, wie sie *Marc* untersuchte, die Bedingung der Schwerlöslichkeit gleichfalls eine Rolle spielt. Diese Adsorption der Radioelemente gehört, wie man sieht, durchaus zu der polaren Adsorption. Der enge Zusammenhang zwischen geringem Lösebestreben

[1]) Physik. Zeitschr. **15**, 924 (1914).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 3486 (1913); ferner *Fajans* u. *F. Richter*, ebendort **48**, 700 (1915).

des adsorbierten Stoffes und Adsorbierbarkeit bei der apolaren Adsorption aktiver Stoffe ist bekannt (vgl. S. 268).

Da die Zahl der Atome der Radioelemente bei derartigen Versuchen meist nur sehr klein ist und lange nicht genügt, die Grenzschicht zu einem merklichen Bruchteil zu bedecken, so darf man annehmen, daß die Zahl der adsorbierten Atome einfach der Zahl der Zusammenstöße zwischen ihnen und dem Adsorbens proportional ist und damit proportional ihrer Konzentration in der Lösung. Es gilt also nicht die gewöhnliche Adsorptionsisotherme, sondern der einfache *Henrysche* Satz, wie er sich schon praktisch und experimentell (vgl. S. 171) bei der Adsorption von Gasen bei sehr kleinen Drucken ergeben hat und gelegentlich auch bei der Adsorption in Lösungen (vgl. S. 258). In der Tat fand *Ritzel*[1]), daß sich bei der Aufnahme von Uran X_1 durch Blutkohle in wäßriger, uranylnitrathaltiger Lösung das Radioelement zwischen Adsorbens und Lösung gemäß dem *Henryschen* Satz verteilte.

Wieweit diese Aufnahme des Uran X_1 durch Kohle eine polare Adsorption ist wie die eben erwähnten, von *Paneth* untersuchten Fälle, ist noch nicht völlig geklärt. Jedenfalls gehen neben einer Adsorption noch andere Vorgänge einher. Es tritt zunächst, wie man bei einer Adsorption ja erwarten sollte, eine rasche Konzentrationsänderung ein, aber es dauert gegen 10 Tage, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Bei einer reinen Adsorption wäre ein viel schnelleres Erreichen des Gleichgewichtes zu erwarten. Vermutlich muß man mit *Ritzel* annehmen, daß das UX_1 zuerst an der Grenze adsorbiert wird, dann aber ins Innere des Adsorbens hineindiffundiert, also eine Sorption, voraussichtlich der ähnlich, die oben S. 290 bei den Permutiten erörtert wurde. Ob bei den von *Paneth* verfolgten Erscheinungen sich an die Adsorption noch ein Hineindiffundieren ins Innere des Adsorbens anschließt, bedarf noch einer näheren Untersuchung.

Ritzel[2]) fand bei der Aufnahme des UX_1 durch Blutkohle die merkwürdige Erscheinung, daß Thoriumsalze in starkem Maße imstande sind, diese Sorption herabzusetzen, ja, hintanzuhalten; 0,00039 Millimol $Th(NO_3)_4$ i. L. genügen, um die aufgenommene Menge UX_1 um 20% herabzusetzen, 4 Millimol i. L., um sie völlig aufzuheben[3]). Es ist dies wohl

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 724 (1909). Demgegenüber fand allerdings *Berry* [Journ. Chem. Soc. **97**, 196 (1910)] bei der Adsorption von UX_1 in Uranylnitratlösung durch frischgefälltes $BaSO_4$ die gewöhnliche Adsorptionsisotherme.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 747—748 (1909).

[3]) *Freundlich* u. *Kaempfer*, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 684 (1915).

folgendermaßen zu erklären: *Th* ist mit dem UX_1 isotop, es wird also wie dieses die Valenzen des Adsorbens absättigen und in das Innere diffundieren können. Da es in viel größerer Menge vorhanden ist, wird es das UX_1 verdrängen, wie bei den Permutiten ein in größerer Konzentration vorhandenes Kation das in kleinerer Konzentration vorhandene verdrängt.

Nun können aber auch ganz andere Stoffe das UX_1 von der Kohle verdrängen, Stoffe, die keineswegs isotop sind, sondern nur im allgemeinen stark adsorbiert werden, z. B. Benzoesäure, Strychninnitrat, Methylenblau, Chrysoidin, Zirkonylchlorid u. a.[1]). Bei diesen ist aber die Erscheinung nicht umkehrbar; sie wirken nur verdrängend, wenn sie gleichzeitig oder vor dem UX_1 an die Kohle gelangen, nicht aber, wenn sie nachträglich zugefügt werden. Bei den *Th*-Salzen wird dagegen auch in diesem letzten Fall einem wahren Gleichgewicht gemäß das UX_1 von der Kohle verdrängt. Die »falschen« Gleichgewichte bei den anderen Fremdstoffen sind vermutlich ähnlich zu deuten wie die später zu erörternde Wirkung der Fremdstoffe bei der Kristallisation aus übersättigter Lösung (vgl. S. 462). Sie nehmen, da in viel größerer Menge vorhanden, die Grenzfläche weitgehend in Beschlag und setzen so die Wahrscheinlichkeit stark herab, daß UX_1-Atome dort aufgenommen werden und dann ins Innere diffundieren können. Da sie selbst nicht oder nur in geringem Maße in das Innere zu gelangen vermögen, so sind sie außerstande, einmal eingedrungenes UX_1 wieder zu verdrängen, während das gleichfalls ins Innere dringende *Th* dies vermag.

Auch bei diesen anderen Fremdstoffen sind die wirksamen Konzentrationen sehr klein — bei der Benzoesäure gibt eine Konzentration von 0,006 Millimol i. L. eine Erhöhung der UX_1-Konzentration in der Lösung von etwa 10%. Wenn man aber bedenkt, daß bei einer Konzentration von 0,006 Millimol in der Lösung etwa 0,2 Millimol Benzoesäure auf das Gramm Kohle kommen, und daß daneben nur etwa $8 \cdot 10^{-9}$ Millimol UX_1 an der Kohle anwesend sind, also etwa 10^8-mal mehr Atome Benzoesäure an der Kohle als UX_1, so ist die beobachtete Wirkung nicht erstaunlich.

Man kann die verdrängende Wirkung, die an Kohle gut adsorbierbare Stoffe auf UX_1 ausüben, und die gut meßbare Aktivität des UX_1 dazu benutzen, um die Adsorption von solchen Stoffen zu messen, deren Gehalt sich unmittelbar nicht leicht bestimmen läßt.

Übrigens werden andere, nicht radioaktive Stoffe in sehr kleiner Konzentration von anderen adsorbierbaren Stoffen nach durchaus der gleichen

---

[1]) *Freundlich, W. Neumann* u. *Kaempfer*, Physik. Zeitschr. **15**, 537 (1914); *Freundlich* u. *Kaempfer*, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 681 (1915).

Gesetzmäßigkeit von der Kohleoberfläche verdrängt wie das UX_1; dies wurde z. B. an der Verdrängung von Kupfer-Ion durch $Th(NO_3)_4$ nachgewiesen[1]).

Es ist diese Art Adsorption, wohl eine apolare, wie man sie hier bei der Kohle beobachtet, und bei der die Beziehung zur Schwerlöslichkeit gegenüber den von *Paneth* untersuchten Fällen zurücktritt, auch sonst bei den Radioelementen zu berücksichtigen. So wird UX_1, das wie Thorium in Ammonkarbonatlösung löslich ist, dennoch in dieser von einem Hydroxyd adsorbiert, vorausgesetzt, daß keine *Th*-Salze in der Lösung vorhanden sind. Wenn diese anwesend sind, geht das UX_1 nicht ans Eisenhydroxyd, weil es von dem in Überschuß vorhandenen Thorium dort genau so verdrängt wird, wie das an der Kohle der Fall war[2]).

Ebler[3]) betont, daß man die Adsorption der Radioelemente zweckmäßig dazu verwenden kann, um sie von anderen Stoffen zu trennen und rein darzustellen; als leicht zu entfernendes und dabei wirksames Adsorbens empfiehlt er Kieselsäuregel.

Der Einfluß der Temperatur auf die Adsorption in Lösungen.

Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption an der Grenzfläche fest-flüssig erinnert stark an die der Adsorption an der Grenzfläche fest-gasförmig, wie Fig. 41 *a* und *b* erkennen lassen (die *c*-Werte sind wieder Mol i. L., die *a*-Werte Millimol auf das Gramm Kohle). Die bisherigen experimentellen Erfahrungen sind nicht gerade sehr umfangreich. Nur für Essigsäure in wäßriger Lösung mit Blutkohle, auf die sich Fig. *a* und *b* beziehen, liegen Versuchsreihen bei ziemlich weit auseinander liegenden Temperaturen vor[4]). Wie man aus dem $\lg a$-$\lg c$-Netz (Fig. 41 *b*) ersieht, gilt für alle Temperaturen die gewöhnliche Adsorptionsisotherme, und der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ ändert sich in einer ähnlichen Weise wie bei der Adsorption der Gase durch Kohle (siehe S. 156 und Fig. 22 *a* und *b*). In der Tat zeigt Tab. 73, daß sich auch die Isobaren nach einer Formel

$$\lg a_t = \lg a_o - (\zeta - \xi \lg c)\, t \qquad (1)$$

[1]) *Freundlich, W. Neumann* u. *Kaempfer*, loc. cit., S. 301.

[2]) Mündliche Mitteilung von Prof. *O. Hahn*.

[3]) *Ebler* u. *Fellner*, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **44**, 2332 (1911); Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 1 (1911).

[4]) *Freundlich*, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 446 u. folg. (1907); ferner *B. Schulz*, Über die Adsorption in Lösungen. Diss. Königsberg 1908. S. 15 u. flg. (Versuche in wäßrigen Lösungen von Essigsäure und Jod mit Kohle als Adsorbens); *Freundlich* u. *Bjercke*, loc. cit., S. 236.

berechnen lassen; die Isobare bezieht sich auf ein $c = 0{,}1$ Mol i. L. Alles, was sonst auf S. 159 über die Temperaturabhängigkeit der Adsorption gesagt wurde, läßt sich unverändert auf den vorliegenden Fall übertragen.

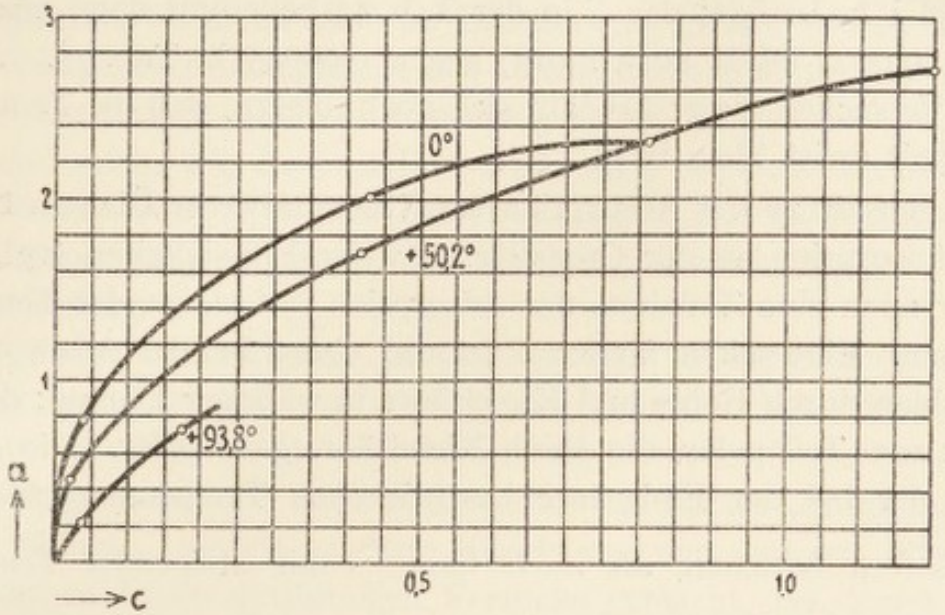


Fig. 41a. Adsorptionsisothermen von Lösungen bei verschiedenen Temperaturen.

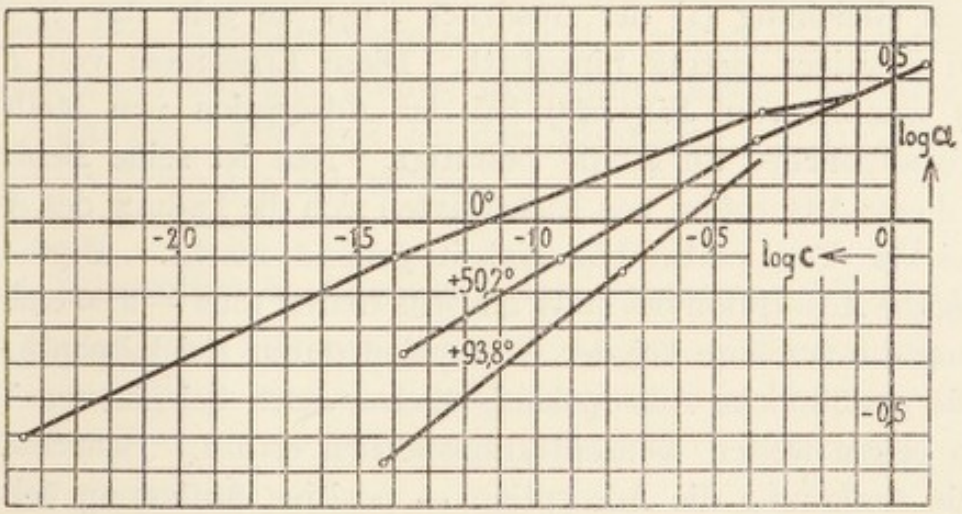


Fig. 41b. Adsorptionsisothermen von Lösungen bei verschiedenen Temperaturen im logarithmischen Netz.

Tabelle 75.

Einfluß der Temperatur auf die Adsorption der Essigsäure durch Blutkohle in wässeriger Lösung.

$\zeta = 0{,}00055$; $\xi = 0{,}00395$.

t	a (beob.)	a (berech.)
0°	1,15	1,17
50,2°	0,73	0,70
93,8°	0,47	0,44

Die Übereinstimmung wäre noch größer und würde sich bis zu einer gleichen Größenordnung des ζ erstrecken, wenn man die Adsorption der Gase nicht auf Drucke in cm Quecksilber, sondern gleichfalls auf Konzentrationen Mol i. L. bezöge; das ζ in der Tab. 43 bekommt dann einen Wert von etwa 0,0002 (statt etwa 0,015) gegen 0,00055 in Tab. 75. Aus den weiteren Versuchen dieser Art läßt sich noch folgern, daß die Temperaturabhängigkeit meist klein ist[1]).

Im Gegensatz zu der Adsorption von Gasen, aber in Übereinstimmung mit der Adsorption an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten (vgl. S. 129) kann hier auch eine Zunahme der Adsorption mit steigender Temperatur vorkommen. Eine solche fanden *Pelet* und *Grand* bei der Adsorption von Methylenblau durch Kohle und Kieselsäure in wäßriger Lösung; die durch Kohle ist zum Teil polar, die durch Kieselsäure ganz polar. Die Ähnlichkeit mit der bei der Essigsäure beschriebenen Temperaturabhängigkeit bleibt insofern bestehen, als auch hier $\frac{1}{n}$ mit steigender Temperatur wächst: $\xi = \frac{d\frac{1}{n}}{dt}$ (vgl. S. 160) bleibt positiv. Nur überwiegt in der eben erwähnten Gleichung (1) der Ausdruck $\xi \lg c$ so sehr das ζ, daß zum $\lg a_0$ ein positiver Betrag hinzutritt. Diese Ergebnisse von *Pelet* und *Grand*[2]) wurden von *Siegrist*[3]) bei der Adsorption von Methylenblau und Kristallponceau an Kohle bestätigt. Neu ist seine Beobachtung, daß bei dieser Adsorption von Elektrolyten sich die Ladung des Adsorbens auch bei der Temperaturabhängigkeit geltend macht. Begünstigt die Beladung die Adsorption des stark adsorbierbaren Ions — also eine positive Aufladung durch Säure bei der Adsorption durch Kristallponceau —, so bleibt die gewöhnliche Adsorptionsisotherme auch bei höheren Temperaturen in einem weiten Konzentrationsbereich erfüllt. Benachteiligt dagegen die Aufladung die Adsorption — positive Aufladung bei der Adsorption von Methylenblau —, so zeigt die Adsorptionskurve bei höheren Temperaturen bereits bei niedrigen Konzentrationen einen Verlauf, wie er der allgemeinen Adsorptionskurve entspricht, also ein Maximum und darauffolgendes Absinken.

Mit welchen anderen Eigenschaften Größe und Sinn der Temperaturkoeffizienten zusammenhängen, ist noch nicht festgestellt worden. Es

---

[1]) Siehe z. B. die Adsorption von Phenylthioharnstoff in wäßriger Lösung [*Freundlich* u. *Bjercke*, Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 11 u. folg. (1916).]

[2]) Kolloidzeitschr. **2**, 4 (1907).

[3]) Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption. Diss. Lausanne 1910. S. 25 u. folg.

würde sich gewiß lohnen, die Temperaturkoeffizienten der Adsorption eines Stoffes mit seinem Lösebestreben — Löslichkeit bzw. Verteilungskoeffizient zwischen zwei Lösungsmitteln — vergleichend zu untersuchen und zu prüfen, ob nicht ähnliche Beziehungen gelten, wie sie auf S. 104 für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Lösungen und der Löslichkeit des betreffenden gelösten Stoffes erörtert wurden. Gewiß sind auch, wie *Pelet* und *N. Andersen*[1]) betonen, bei dissoziierten Stoffen Veränderungen, die der Dissoziationsgrad und die Natur der Ionen mit der Temperatur erfahren, für die Temperaturabhängigkeit der Adsorption wichtig.

Die Adsorptionswärme gelöster Stoffe ist schwer zu messen, und es wären zu ihrer Bestimmung sehr genaue kalorimetrische Messungen erforderlich. Sie tritt ja als verhältnismäßig kleine Differenz zweier großer Wärmetönungen auf, der Benetzungswärme des reinen Lösungsmittels und der der Lösung. *Gore*[2]) hat mit Kieselsäure und anderen Adsorbentien und wäßrigen Elektrolytlösungen Versuche gemacht, bei denen aber nur Temperaturänderungen, keine Wärmemengen festgestellt wurden. *Kruyt* und *van der Spek*[3]) fanden eine positive Wärmetönung, als sie feuchte Kohle, deren weitere Benetzungswärme wohl vernachlässigt werden konnte, Kristallviolett aus wäßriger Lösung adsorbieren ließen; und zwar wurden etwa 16 g-Kalorien entwickelt bei der Adsorption von rund 2 Millimol Kristallviolett durch 5 g Blutkohle.

Die Adsorption in Lösungen und chemische Vorgänge.

Über dieses Gebiet läßt sich das gleiche sagen, was auf S. 187 über die Adsorption von Gasen und chemische Vorgänge ausgeführt wurde. Man kann wiederum unmittelbare und mittelbare Wirkungen der Adsorption unterscheiden.

Ein ausgesprochener Fall von unmittelbarer Verschiebung eines chemischen Gleichgewichtes durch Adsorption ist nicht bekannt. Möglicherweise liegen solche Fälle gelegentlich bei der polaren Adsorption vor, wenn auch die bisherigen Erfahrungen dafür sprechen, daß man es dabei ausschließlich mit einer Austauschadsorption zu tun hat. Das heißt also, wenn nach der Adsorption in der Lösung eines neutralen Salzes die Lösung sauer reagiert, so ist es wahrscheinlicher, daß bereits am Adsorbens vorhandenes H·-Ion in die Lösung zurückgedrängt wurde, als daß unter Verschieben des Gleich-

[1]) Loc. cit., S. 285.
[2]) Phil. Mag. (5), **37**, 306 (1894).
[3]) Kolloidzeitschr. **24**, 152 (1919).

gewichtes die stärker adsorbierbare Base in größerer Menge gebildet und adsorbiert wurde. Solchen Beispielen begegnet man vielleicht bei der Adsorption von Anilinsalzen (vgl. S. 276). Diese Frage bedarf aber der endgültigen Aufklärung.

Von mittelbaren Wirkungen hat man die große Zahl der Beeinflussungen der Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen durch Adsorption. Man kann auch hier ungehemmte und gehemmte Adsorptionskatalysen unterscheiden.

1. Ungehemmte Adsorptionskatalysen.

Einen Fall, bei dem recht klar nachgewiesen werden konnte, daß die Größe einer katalytischen Wirkung proportional ist der adsorbierten Menge eines wirksamen Stoffes, fand *v. Elissafoff*[1]) bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Glaswolle im Verein mit Schwermetallsalzen. Bekanntlich wird der Zerfall des H_2O_2 beschleunigt, sowohl unter dem Einfluß von Glas allein, wie unter dem von Salzen des *Mn*, *Cu* u. a. Läßt man nun Glaswolle und Schwermetallsalz zusammen auf H_2O_2 einwirken, so geht die Zersetzung viel rascher vor sich, als einem rein additiven Verhalten entspricht; so war z. B. der Zerfall (in einem willkürlichen Maße) bei 0,5 g Glaswolle in 20 ccm einer 12-millimolaren H_2O_2-Lösung 0,86, unter denselben Versuchsbedingungen ohne Glaswolle, aber bei Gegenwart von $CuSO_4$ in einer 1,54-millimolaren Lösung 1,63, und bei gleicher *Cu*-Konzentration plus 0,5 g Glaswolle 10,8.

Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß der Zerfall des H_2O_2 an der Glasoberfläche statthat und daß die dort adsorbierte *Cu*-Menge, die in der Raumeinheit daselbst viel größer ist als in der Raumeinheit der Lösung, die große Beschleunigung verursacht. Dies wird durch folgende Tatsache gut bestätigt: Die Zerfallsgeschwindigkeiten, die sich angenähert nach der ersten Ordnung berechnen ließen, hatten bei zwei *Cu*-Konzentrationen von 1 und 10 Millimol i. L. Werte von 0,0013 und 0,0023, verhielten sich also wie 1 : 1,77. Die adsorbierten Kupfermengen betrugen bei denselben Konzentrationen 0,0022 bzw. 0,0038 Millimol auf das Gramm Glaspulver — Glaspulver wie Glaswolle bestanden aus demselben Jenaer Glas —; das Verhältnis ist also 1 : 1,73. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist demnach offenbar der adsorbierten *Cu*-Menge proportional; diese ist es, die mit dem am Glas adsorbierten H_2O_2 in Wechselwirkung tritt.

Bei der merkwürdigen Zersetzung der Ameisensäure durch Rhodium nach der Gleichung

$$HCOOH = H_2 + CO_2$$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 352 (1915).

die *Blackadder*[1]) gründlich untersucht hat, verfolgt man die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion. Dafür spricht der geringe Einfluß der Rührgeschwindigkeit, der Temperaturkoeffizient von etwa 2 — ein allerdings nicht ganz eindeutiges Kennzeichen (vgl. S. 201) — und auch die Ordnung der Reaktion. Es läßt sich nämlich die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration c der Ameisensäure gut durch eine Gleichung

$$-\frac{dc}{dt} = k\,c^{\frac{1}{n}} \qquad (1)$$

integriert

$$k = \frac{1}{\left(1 - \frac{1}{n}\right) t}\left(c_0^{1-\frac{1}{n}} - c^{1-\frac{1}{n}}\right)$$

wiedergeben, die — genau wie bei dem Zerfall des SbH_3 (vgl. S. 189) — dann gelten muß, wenn nur der adsorbierte Anteil der Ameisensäure reagiert. Aber es handelt sich hier nicht, wie beim SbH_3 um einen einfachen Zerfall, sondern um eine Wechselwirkung mit einer unbekannten Verbindung des Rhodiums mit Sauerstoff oder Schwefel; denn einer von den beiden letzteren Stoffen muß anwesend sein, wenn Rhodium die Ameisensäure zersetzen soll, und während des Vorganges entwickelt sich bei Gegenwart von S stets etwas H_2S. Daß der Vorgang am besten in schwach saurer Lösung vonstatten geht, und daher durch den Zusatz von *Na*-Formiat begünstigt wird, hängt damit zusammen, daß $H^{\cdot}$-Ion nachteilig ist, vielleicht wegen einer Reaktion mit dieser *Rh*-Verbindung. *Na*-Formiat erhöht nicht etwa, wie man vermuten möchte, die Adsorption der Ameisensäure. Dies konnte *Blackadder* unmittelbar zeigen, und es ist auch nach den Ergebnissen von *Rona* und von *v. Tóth* — keine Veränderung der Adsorption durch Salzsäure und Azetat (vgl. S. 279) — nicht zu erwarten. In alkalischer Lösung tritt keine Zersetzung ein; dies beruht wahrscheinlich unter anderem darauf, daß die Salze organischer Säuren viel schwächer adsorbiert werden als die Säuren selbst (vgl. S. 275). Wie man sieht, kommt so ein charakteristisches Optimum der Zerfallsgeschwindigkeit in schwach saurer Lösung zustande.

Ein weiteres Beispiel ähnlicher Art, bei dem sich die adsorbierte Menge des reagierenden Stoffes umsetzt, ist die von *Sieverts* und *Peters*[2]) verfolgte Reaktion zwischen *Na*-Hypophosphit und Wasser, die sich an

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 385 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 199 (1916).

Palladiummohr nach der Gleichung

$$NaH_2PO_2 + H_2O = NaH_2PO_3 + H_2$$

abspielt. Auch hier gilt für die Abhängigkeit von der Hypophosphitkonzentration die Differentialgleichung 1. Auch hier zeigt der geringe Einfluß der Rührgeschwindigkeit und der Temperaturkoeffizient 2, daß man es mit einem chemischen Vorgang zu tun hat. Die Geschwindigkeit wächst, wie man gleichfalls erwarten könnte, proportional der Oberfläche des Mohrs, also bei ein und demselben Präparat proportional seiner Menge.

Auch in Lösungen wird man oft mit der von *Reichinstein* betonten Verdrängung (vgl. S. 194) rechnen müssen. Die von ihm erörterten Beispiele stehen in naher Beziehung zu Elektrodenvorgängen, so daß sie zweckmäßig später (vgl. S. 417) abgehandelt werden.

Die vielen nur qualitativ untersuchten Reaktionen, bei denen es sich wohl um Adsorptionskatalysen handelt, sollen hier nicht besprochen werden. Bloß auf einige Vorgänge sei hingewiesen, bei denen das Adsorbens selbst unmittelbar mitreagiert. Bei der Adsorption von Goldchlorid durch Kohle tritt nicht bloß ein Austausch ein, sondern das Gold findet sich als Metall in der Kohle. *Avery*[1]) nimmt an, daß eine Reaktion nach der Gleichung

$$4\,AuCl_3 + 6\,H_2O + 3\,C = 4\,Au + 12\,HCl + 3\,CO_2$$

vor sich geht. Mir ist es wahrscheinlicher, daß die austauschende Adsorption zuerst zur Bildung von einer Verbindung zwischen *Au* und einem Silikat-Ion oder einem organischen Anion führt (oder auch zur Bildung von Goldhydroxyd), die dann leicht nach einer ähnlichen Reaktion von der Kohle reduziert werden. Andere Edelmetallsalze, z. B. Silbernitrat und -azetat verhalten sich unter geeigneten Versuchsbedingungen ähnlich. Diese Erscheinungen sind zum Teil schon seit langem bekannt[2]) und haben technische Bedeutung gewonnen.

Weitere, zum Teil ähnliche Reaktionen beobachtet man bei der Adsorption von Bichromat-Ion durch verschiedene Adsorbentien. Bei Fasertonerde als Adsorbens[3]) fällt nur auf, daß beim Schütteln mit einer Kaliumbichromatlösung die gelbrote Farbe in die gelbe des Chromats umschlägt, was am einfachsten damit zu erklären ist, daß bei der Austauschadsorption OH'-Ion in Lösung tritt und dort in der bekannten Weise mit Cr_2O_7''-Ionen CrO_4''-Ion bildet. Bei Blutkohle als Adsorbens geht anscheinend zunächst eine ähnliche Austauschadsorption vor sich und infolgedessen

[1]) Journ. Soc. Chem. Industr. **27**, 255 (1908).
[2]) Siehe z. B. *Th. Graham*, Pogg. Ann. **19**, 143 (1830).
[3]) *Ishizaka*, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 105 (1913).

die gleiche Umwandlung. Hier wurde noch insbesondere von *Oryng*[1]) nachgewiesen, daß CrO_4''-Ion weit weniger adsorbiert wird als Cr_2O_7''-Ion. An die Adsorption schließt sich aber, wie *Oryng*[1]) zeigt, noch eine weitere chemische Reaktion an, die zur Bildung von $Cr\cdots$-Ion in der Lösung und voraussichtlich von $Cr(OH)_3$ am Adsorbens führt.

Auch Permanganat-Ionen werden von Blutkohle stark austauschend adsorbiert und in einem daran anschließenden Vorgang reduziert[2]).

2. Gehemmte Adsorptionskatalysen.

Bei den gehemmten Adsorptionskatalysen ist ein Fall bekannt, bei dem anscheinend der eine reagierende Stoff durch Bildung einer Adsorptionsschicht seine eigene Oxydation hemmt, ein Fall also, der bei der Oxydation von CO an Quarzglas (vgl. S. 203) nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit angenommen werden konnte. Es handelt sich um die von *O. Warburg*[3]) gemessene Oxydation der Oxalsäure durch Sauerstoff an Blutkohle nach der Gleichung

$$2\,(CO_2H)_2 + O_2 = 4\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Von den in dieser Gleichung auftretenden Stoffen ist die Oxalsäure weitaus am stärksten adsorbierbar. Sie bildet daher an der Kohle eine Schicht, durch die der Sauerstoff erst hindurchdiffundieren muß, um dann rasch mit ihr an der Kohlenoberfläche zu reagieren. Man geht, wie auf S. 198, von der Differentialgleichung

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = \varkappa \cdot D \cdot \omega \,\frac{(O_2)_1 - (O_2)_0}{\delta}$$

aus; $\varkappa$, D, ω und δ haben dieselbe Bedeutung wie dort, nur daß D die Diffusionskonstante des O_2 ist; $(O_2)_1$ ist die Konzentration des O_2 in der Adsorptionsschicht, dort, wo sie an die Lösung grenzt, $(O_2)_0$ ist die an der Kohle. Drückt man die Änderung der O_2-Menge durch die entsprechende Änderung der Oxalsäurekonzentration c aus, berücksichtigt man, daß $(O_2)_1$ konstant ist, $(O_2)_0$ gleich null gesetzt werden kann, so erhält man schließlich die Differentialgleichung

$$-\frac{dc}{dt} = k' \frac{1}{c^{\frac{1}{n}}},$$

[1]) Kolloidzeitschr. **13**, 9 (1913).

[2]) *Oryng*, ebendort **11**, 169 (1912).

[3]) Pflüg. Archiv **155**, 547 (1914); die Ergebnisse z. T. berechnet bei *Freundlich* u. *Bjercke*, Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 31 u. folg. (1916).

integriert

$$k = \frac{1}{t}\left\{c_0^{1+\frac{1}{n}} - c^{1+\frac{1}{n}}\right\}.$$

Hier sind k und k' Konstanten, $\frac{1}{n}$ der Exponent der Adsorptionsisotherme. Dieser Formel genügen die Messungen weitgehend, selbst bei einer beträchtlichen Veränderung der Anfangskonzentration der Oxalsäure.

O. Warburg konnte weiter nachweisen, daß Urethane diese Reaktion merklich hemmen. Dies läßt sich damit erklären, daß sie infolge ihrer Adsorption reichlich am Aufbau der Adsorptionsschicht beteiligt sind und daher die Dicke der Schicht verändern. Die Hemmung[1]) durch die Urethane müßte proportional ihrer adsorbierten Menge sein und müßte demgemäß nach der Adsorptionsisotherme von der Konzentration in der Lösung abhängen. Dies traf zu[2]).

Ferner sollte man erwarten, daß die Hemmung beim Ansteigen in der homologen Reihe der Urethane der *Traubeschen* Regel gemäß zunehmen müßte. Auch dies war der Fall, und zwar entsprach das Ansteigen der Hemmungen zahlenmäßig dem Ansteigen der adsorbierten Mengen. Bei einer Ausgangskonzentration der Urethane von 0,3162 Mol i. L. ergaben sich für die Hemmung H folgende Werte:

Tabelle 76.

Hemmung der Oxydation der Oxalsäure an Kohle durch Urethane.

$c_0 = 0{,}3162$ Mol. i. L. $t = 38°$.

Stoff	H	q = Verhältnis der H-Werte
Methylurethan	41,88	
Äthylurethan	58,75	$\frac{H_{\text{Äthylurethan}}}{H_{\text{Methylurethan}}} = 1{,}40$
Propylurethan	87,70	$\frac{H_{\text{Propylurethan}}}{H_{\text{Äthylurethan}}} = 1{,}49$

Man vergleiche damit Tab. 67 auf S. 265.

---

[1]) Sie wurde relativ gemessen: War v_0 das ohne Urethan in 2 Stunden verschwundene Volumen O_2, v das bei Gegenwart von Urethan verschwundene, so ist $H = 100\,\frac{v_0 - v}{v_0}$ die Hemmung.

[2]) Die Prüfung war nicht streng, da die Gleichgewichtskonzentrationen nicht bestimmt wurden; man darf aber hier annehmen, daß sie von den Ausgangskonzentrationen nur wenig verschieden waren.

Es besteht noch die andere Möglichkeit, daß die Hemmung durch Urethane, bzw. durch Fremdstoffe überhaupt, auf einer Verdrängung der Oxalsäure von den Orten am Adsorbens besteht, an denen die Oxydation statthat, wie dies bei der später (vgl. S. 314) zu erörternden Oxydation der Aminosäuren an Kohle der Fall ist. Dann wäre die chemische Reaktion an der Grenzfläche nicht mehr sehr schnell gegenüber der Diffusion. Nur ein Vergleich des Reaktionsverlaufs bei An- und Abwesenheit der hemmenden Stoffe könnte es erlauben, zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden.

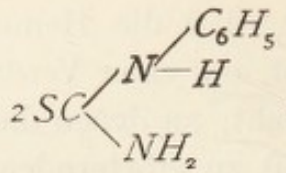
Das Prüfen einer Reaktion auf ihre Beeinflußbarkeit durch Urethane und ähnliche kapillaraktive Fremdstoffe und auf das dann zu erwartende Gelten der *Traubeschen* Regel ist ein zweckmäßiges Mittel, um festzustellen, ob sich eine Reaktion an einer Grenzfläche abspielt. *O. Warburg* hat mehrfach von diesem Kunstgriff mit Erfolg Gebrauch gemacht. Die Atmung, die Gärung und die Assimilation ließen sich durch Urethane gemäß der *Traubeschen* Regel hemmen, ein Zeichen, daß man es in diesem Falle mit Reaktionen zu tun hat, die sich an Grenzflächen abspielen. Von diesen ist die Assimilation ganz besonders empfindlich gegen diese kapillaraktiven Stoffe, und dies ist wahrscheinlich die Ursache, daß sie nur bei unverletztem Chlorophyllkorn vor sich geht. Bei der Assimilation wurde insbesondere auch nachgewiesen, daß die Hemmung von der Urethankonzentration gemäß einer Adsorptionsisotherme abhängt (vgl. S. 1057).

Der eben erörterte Fall gehört zu einer ersten Untergruppe, bei der ein Ausgangsstoff wesentlich am Aufbau der Diffusionsschicht und somit an der Hemmung der Diffusion beteiligt ist, während die Endstoffe CO_2 und H_2O in dieser Hinsicht nicht von Bedeutung sind. Bei einer zweiten Gruppe liegt es im Grenzfall umgekehrt: Für die Diffusionsschicht und die Hemmungen sind vor allem die Endprodukte maßgebend, denen gegenüber die Ausgangsstoffe zurücktreten. Im Gasraum hatten wir das auf S. 197 besprochene Beispiel dieser Art in der Bildung von SO_3 aus SO_2 und O_2 an Platin. Diesem ähnelt nach *Freundlich* und *Bjercke*[1]) die Oxydation von Phenylthioharnstoff durch Sauerstoff in wäßriger Lösung an Blutkohle[2]). Sie verläuft nach der Gleichung

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 1 (1916).

[2]) Der Reaktionsverlauf wurde anders verfolgt als in dem von *O. Warburg* untersuchten Fall der Oxydation der Oxalsäure. Letzterer hielt alles — auch die Oxalsäurekonzentration in der Lösung — konstant und maß die Abnahme des O_2-Volums. *Freundlich* u. *Bjercke* bestimmten die laufend abnehmende Konzentration des Phenylthioharnstoffs durch Titration, wobei sie das Verhältnis von Kohle



$$2\,SC\!\left(\begin{matrix}C_6H_5\\ N-H\\ NH_2\end{matrix}\right) + O_2 = \textit{Hectorsche}\ \text{Base}^{1}) + S.$$

Der stark adsorbierbare Phenylthioharnstoff ist immer im Überschuß an der Kohle. Auf seine Konzentration kommt es also nicht an (vgl. S. 198), sondern nur auf die des zudiffundierenden O_2. Es sei wieder angenommen, daß der chemische Vorgang an der Oberfläche im Vergleich zu der Diffusion rasch erfolgt. Die Endstoffe Schwefel und *Hektorsche* Base sind in Wasser sehr schwer löslich; sie bleiben daher so gut wie vollständig an der Grenzfläche, und es ist nur wahrscheinlich, daß sie die Zudiffusion des O_2 viel stärker hemmen als der gleichfalls anwesende Phenylthioharnstoff.

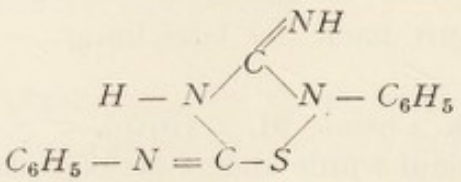
Wir gehen also wiederum von der Differentialgleichung 5, S. 198 aus, nur ist jetzt die Dicke der Diffusionsschicht δ der Menge der Endprodukte x proportional, die auf die Einheit der Kohleoberfläche kommt. $(O_2)_1$, die Konzentration des O_2 in der Diffusionsschicht, ist gleich dem Produkt aus Löslichkeit mal Konzentration in der Lösung $L \cdot (O_2)_L$ (vgl. S. 198), vorausgesetzt, daß das O_2 in der gesamten Schicht gleichfalls in Form von Molekülen vorhanden ist. Nach den bisherigen Erfahrungen hat es aber den Anschein, als ob auch hier, wie häufig, in der Schicht eine Aufteilung zu Atomen statthat, so daß $(O_2)_1$ der Wurzel aus der Konzentration der Lösung proportional wird. $(O_2)_0$ ist wieder gleich null. Drückt man in der Differentialgleichung (5) die verschwindende Menge O_2 durch die Menge sich bildender Endprodukte aus, ebenso die Größe ω und δ in entsprechender Weise, und vereinigt die konstanten Größen, so erhält man die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\,\frac{m_0}{v_0}\,\frac{\sqrt{(O_2)_L}^{\,2)}}{x+\xi}, \qquad (3)$$

---

zu Flüssigkeitsvolum $\frac{m_0}{v_0}$ — wenn m_0 die anfängliche Kohlemenge, v_0 das anfängliche Volum bezeichnet — konstant hielten. Die Änderung der O_2-Konzentration war so gering, daß diese als konstant gelten konnte.

[1]) Daß sich tatsächlich dieser Stoff



zunächst bildet, konnte bisher nur wahrscheinlich gemacht werden.

[2]) Es wurde bei den Versuchen Kohle mit Phenylthioharnstofflösung geschüttelt, so daß erst Adsorption eintrat, und die dann folgende beträchtliche Konzentrationsabnahme der chemischen Reaktion zugerechnet. Aus den Ge-

integriert

$$k = \frac{v_o}{2 m_o t} \frac{(x+\xi)^2}{V(O_2)_L}. \qquad (4)$$

Sie wurde in der Tat von den Versuchen weitgehend erfüllt.

Der Temperaturkoeffizient war merklich größer, als man bei einer Diffusion erwarten sollte, nämlich 2,3 zwischen 25 und 35°. Dies braucht aber, wie schon auf S. 201 auseinandergesetzt wurde, nicht im Widerspruch mit der eben vertretenen Auffassung zu stehen, denn in der Differentialgleichung (5) ist nicht bloß die Diffusionskonstante D temperaturempfindlich, sondern auch eine Reihe anderer Größen. Es ist also nicht notwendig, daß man den kleinen Temperaturkoeffizienten der reinen Diffusionsvorgänge findet. Nur dann ist letzteres bei Adsorptionskatalysen zu erwarten, wenn die Diffusionsschicht nicht durch Ausgangs- und Endstoffe der Reaktion erheblich verändert wird, wie z. B. bei vielen Katalysen des H_2O_2 an festen Oberflächen wie Platin u. a. (vgl. S. 673).

Das Triebwerk der von *O. Warburg* und *Negelein*[1]) untersuchten Oxydation von Cystin und anderen Aminosäuren an Kohleoberflächen ist dagegen wesentlich anders. Die Vorgänge gehören wohl sicher zu den ungehemmten Katalysen, nicht zu den gehemmten; denn die Reaktion verläuft merklich proportional der ersten Potenz der Cystinkonzentration und geht praktisch mit der gleichen Geschwindigkeit vor sich, wenn man von neuem Cystin zu einer Kohle setzt, die bereits einmal Cystin oxydiert hat. Es ist das Fehlen einer Hemmung hier verständlich, da sowohl der Ausgangsstoff, das Cystin, wie die nachweisbaren Endprodukte CO_2, NH_3 und H_2SO_4 nur schwach adsorbiert werden. Allerdings wird die Beurteilung des Vorganges etwas durch den Umstand erschwert, daß die Oxydation zu diesen Stoffen anscheinend nicht vollständig ist. Die gebildete Menge der Oxydationsprodukte und die aufgenommene Menge Sauerstoff beträgt nur einen Bruchteil der Menge, die bei vollständiger Oxydation gebildet bzw. aufgenommen werden sollte; und die Ausbeute an Oxydationsprodukten wächst mit steigendem Sauerstoffdruck und zunehmender Temperatur. Vielleicht mißt man die Geschwindigkeit einer im Adsorptionsvolum verlaufenden Reaktion zwischen Cystin und Sauerstoff. Daß die Cystinkonzentration mit der ersten Potenz in die

haltsbestimmungen des Phenylthioharnstoffs nach der Adsorption berechnete sich x; ξ ist die Menge Phenylthioharnstoff, die oxydiert wird, während die Adsorption vor sich geht.

[1]) Biochem. Zeitschr. **113**, 257 (1921), und *O. Warburg*. Festschr. d. Kaiser Wilhelm-Gesellschaft S. 224 (1921); Biochem. Zeitschr. **119**, 134 (1921).

Gleichung eingeht, rührt dann etwa daher, daß der Adsorptionsexponent in dessen Adsorptionsisotherme möglicherweise praktisch gleich 1 ist, wie dies bei schwach adsorbierbaren Stoffen in niedrigen Konzentrationen mehrfach der Fall ist.

Auch hier fand *O. Warburg* wieder eine starke Hemmung durch die Gegenwart anderer kapillaraktiver Stoffe. Es konnte nachgewiesen werden, daß diese Wirkung von einer Verdrängung des Cystins durch die hemmenden Stoffe herrührt: sie waren gleich wirksam, wenn sie den gleichen Betrag der Adsorptionsfläche mit Beschlag belegten. *Warburg* verglich die Menge kapillaraktiver Stoffe, die die Konzentration des Cystins von 0,54 Millimol i. L. — im Gleichgewicht mit einer adsorbierten Menge von 0,05 Millimol/Gramm Kohle — auf 1,1 Millimol i. L. — im Gleichgewicht mit 0,021 Millimol/Gramm Kohle — erhöhte. Schon die adsorbierten Mengen der hemmenden Stoffe, die Werte a der Tab. 77, liegen sich sehr nahe,

Tabelle 77.

Hemmung der Oxydation des Cystins an Kohle durch kapillaraktive Stoffe.

Stoff	c (Mol i. L.)	$a\left(\frac{\text{Millimol}}{g\text{-Kohle}}\right)$	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot Mv$	ω_a
Amylalkohol (Gärungsamylalkohol)	0,0015	0,87	26,7	7,9
Azeton	0,073	1,33	16,2	8,3
Methylphenylketon	$<$ 0,00035	0,73	36,3	8,0
Azetamid	0,17	1,2	14,9	7,3
Valeramid	0,003	0,62	28,7	6,9
Azetonitril	0,2	1,5	11,1	7,7
Isovaleronitril	0,0015	0,83	25,1	7,1
asym. Dimethylharnstoff	0,03	1,1	23,3	9,0
sym. Diäthylharnstoff	0,002	0,68	32,4	6,9
Phenylharnstoff	0,0002	0,76	37,8	8,6

wenn man dagegen die Konzentrationen c in der Lösung vergleicht, mit denen sie im Gleichgewicht stehen. Die Übereinstimmung wird noch besser, wenn man die Flächen berücksichtigt, die sie einnehmen. *Warburg* begnügt sich nicht, die Würfelfläche für 1 g Adsorptiv $(M \cdot v)^{2/3}$ aus dem Molekularvolumen $M \cdot v$ zu berechnen und diese mit a zu multiplizieren, sondern nimmt eine Fläche, die der wahren, von den Molekülen eingenommenen, proportional ist; sie ist nach der Theorie von *Clausius* und *Mosotti* proportional

$$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2} M \cdot v\right)^{2/3}.$$

Tatsächlich ist die von den a adsorbierten Molen eingenommene Fläche

$$\omega_a = a\left[\frac{n^2-1}{n^2+2} M \cdot v\right]^{2/3}$$

besser konstant als der Ausdruck $a\,(M \cdot v)^{2/3}$. Auch hier natürlich der starke Anstieg in den homologen Reihen und die große kapillaraktive Wirksamkeit der Phenylgruppe. Die Versuche sind besonders einleuchtend, wenn man nur eine Molekellage als Adsorptionsschicht annimmt, gemäß der *Langmuirschen* Theorie (vgl. S. 175).

Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß diese Oxydationswirkung an der Kohle nicht der Kohleoberfläche selbst zukommt, sondern nur Stellen, an denen bestimmte Fremdstoffe sitzen. Dafür spricht die Tatsache, daß Blausäure, die nur schwach adsorbiert wird[1]) und deshalb nur schwach verdrängt, dennoch viel stärker hemmt, als die in Tab. 77 aufgeführten Stoffe; sie übt schon in einer Konzentration von etwa 0,1 Millimol i. L. hemmende Wirkungen aus, die sie nach ihrer Kapillaraktivität erst bei einer Konzentration von etwa 1 Mol i. L. ausüben sollte. Nun muß man nach später zu Erörterndem (vgl. S. 1057) damit rechnen, daß diese Wirkung der Blausäure darauf beruht, daß sie mit Schwermetallen, die in kleinen Mengen in der Kohle vorhanden sind, und die die eigentlichen Oxydationsorte darstellen, lockere Komplexe bildet und so deren bei der Oxydation wirksame Restvalenzen bindet. Eisen ist voraussichtlich das Metall, das namentlich in Frage kommt[2]); man erinnere sich der Wirkung des Eisens bei der Oxydation der Kohle selbst durch Sauerstoff (vgl. S. 193). Das ganze Triebwerk der Cystinoxydation ist also dem ähnlich, das von *v. Elissafoff*[3]) bei der Katalyse von Wasserstoffperoxyd durch kleine Metallmengen an Glasflächen geschildert wurde. Offenbar steht eine derartige Metallsalzkatalyse an einer Grenzfläche in keinem Widerspruch dazu, daß die nicht spezifisch mit dem Schwermetall reagierenden Stoffe einfach nach Maßgabe ihres verdrängenden Einflusses die Oxydation hemmen.

Die Theorie der Adsorption.

Es soll zunächst zusammenfassend erörtert werden, wieweit sich die Auffassung der Adsorption als einer Grenzflächenverdichtung bewährt hat.

Bei den Grenzflächen flüssig-gasförmig und flüssig-flüssig, bei denen man die Grenzflächenspannung messen kann, spricht alles dafür. Man

[1]) Nach Messungen von *O. Warburg* [Biochem. Zeitschr. **119**, 160 u. folg. (1921)] adsorbiert Blutkohle etwa 0,1 Millimol Blausäure auf das Gramm aus wäßriger Lösung bei einer Konzentration von 0,01 Mol i. L.

[2]) *O. Warburg*, Pflüg. Archiv **155**, 558 (1914).

[3]) Loc. cit., S. 306.

beobachtet eine positive merkbare Adsorption des gelösten Stoffes, wenn die Grenzflächenspannung durch ihn stark erniedrigt wird. Vor allem beweisend erscheinen hier die Versuche von *Patrick* (vgl. S. 124). Die Aufnahme von im Wasser gelösten Stoffen sehr verschiedener Art durch Quecksilbertropfen geht durchaus der Erniedrigung der Grenzflächenspannung des Quecksilbers parallel, die durch diese Stoffe bewirkt wird. Der zahlenmäßige Zusammenhang zwischen Erniedrigung der Grenzflächenspannung und Adsorption ließ sich in diesem Falle bisher noch nicht feststellen. Es rührt dies namentlich daher, daß die Bestimmung der adsorbierten Menge an der Grenzfläche zu wenig genau ist.

Entspricht die Adsorption in Lösungen durch feste Adsorbentien einer Grenzflächenverdichtung und ähnelt sie der Adsorption an den eben besprochenen Grenzflächen und den an diesen beobachteten Oberflächenspannungserscheinungen? Auch dies läßt sich ohne Einschränkung bejahen. Es seien nur einige auffallende Oberflächenspannungserscheinungen in wäßriger Lösung hervorgehoben:

der Gegensatz zwischen den sehr wenig kapillaraktiven Salzen und den viel kapillaraktiveren Säuren und Basen und die besonders kapillaraktiven organischen Stoffe (Säuren, Äther, Ester);

die *Traubesche* Regel in den homologen Reihen kapillaraktiver Stoffe;

die wenig verschiedene Kapillaraktivität der drei gechlorten Essigsäuren.

Punkt für Punkt findet man das entsprechende Verhalten bei der Adsorption dieser Stoffe durch Kohle und durch andere Adsorbentien wieder (vgl. S. 264). Ferner verläuft die Adsorptionsisotherme völlig so, wie man es auf Grund der σ-c-Kurve kapillaraktiver Stoffe erwarten sollte, und gleicht auch ganz der Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration bei der Adsorption gelöster Stoffe an Quecksilbertropfen in den *Patrickschen* Versuchen.

Im Einklang hiermit steht es ferner, daß die absoluten, in Lösung adsorbierten Mengen der Größenordnung nach denen gleich sind, die von kapillaraktiven Stoffen an der Grenzfläche flüssig-gasförmig verdichtet werden. Bei der Schwierigkeit, die innere Oberfläche der meist untersuchten Adsorbentien zu bestimmen, liegen nur wenige Messungen der absoluten adsorbierten Menge vor. *Bancelin*[1]) hat einige Messungen dieser Art mit Glaslamellen als Adsorbens und nicht näher angegebenen Farbstoffen in wäßriger Lösung ausgeführt und fand eine adsorbierte

[1]) Compt. rend. **158**, 791 (1914).

Menge von rund 1.10^{-7} g/qcm. Für die Adsorption der Nonylsäure an der Grenzfläche wäßrige Lösung - Luft fanden *Donnan* und *Barker* (vgl. S. 101) $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ g. Der Vergleich ist allerdings nicht ganz bündig, da es sich beim Glas um eine polare, an der Grenzfläche wäßrige Lösung - Luft um eine apolare Adsorption handelt.

Neben dieser auf der Grenzflächenspannung fußenden Betrachtungsweise wurde auch die unmittelbare Anziehung der Moleküle des Adsorbens auf die der Gase bzw. der Lösungsmittel und gelösten Stoffe zur Erklärung angewandt. Die beiden Anschauungsweisen stehen nicht etwa im Widerspruch miteinander, sondern unterscheiden sich dadurch, daß man mit der Grenzflächenspannung eine thermodynamische Funktion benutzt, mit der Anziehungskraft in letzter Linie auf eine molekularkinetische Auffassung zurückgeht. Beide Betrachtungsweisen haben ihre bekannten Vorteile und Nachteile: Die thermodynamische ist zuverlässig, die molekularkinetische führt im günstigen Fall viel weiter und gibt ein mehr ins Einzelne dringendes Bild.

Deutet man die Adsorption als Anziehung, so tritt sofort deutlich hervor, daß notwendig eine spezifische Wechselwirkung zwischen Adsorbens und adsorbiertem Stoff vorhanden sein muß. Und diese findet sich in der Tat, z. B. in der besonders schwachen Adsorption von Neon und Helium (vgl. S. 163), in dem Einfluß der Konstitution auf das Adsorptionsvermögen organischer Adsorbentien für Jod (vgl. S. 254), in dem Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit von Schwermetallkationen und ihrer Stellung in der Spannungsreihe (vgl. S. 286) u. a. m. Es sei ausdrücklich betont, daß man keineswegs glauben darf, die thermodynamische Betrachtungsweise könne das spezifische Verhalten nicht erklären: Sie macht ja von vornherein gar keine Annahme über die Zahlenwerte der Grenzflächenspannungen bei einer bestimmten Temperatur und über die der Koeffizienten, die die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Konzentration wiedergeben; diese können durchaus spezifische Werte haben. Von diesem Standpunkt der Anziehungskraft aus gelangt man zu der Beziehung zwischen Adsorbierbarkeit und Verdichtbarkeit bei den Gasen, zu der zwischen Adsorbierbarkeit und Lösebestreben in Lösungen, zu der wahrscheinlichen Gestalt der Adsorptionsisotherme, zur Gültigkeit des *Henryschen* Satzes bei kleinen Drucken und kleinen Konzentrationen u. a. m. Wenn man so oft einem wenig spezifischen Verhalten begegnet, etwa bei dem Gelten der *Traubeschen* Regel an der Grenzfläche flüssig-gasförmig und an ganz verschiedenen Adsorbentien, so erklärt sich dies von diesem Standpunkte aus dadurch, daß die Anziehung zwischen Ad-

sorbens und den verschiedenen Adsorptiven wenig spezifisch, sehr verschieden dagegen die Anziehung zwischen Adsorptiv und Lösungsmittel, also die Arbeit, die man aufwenden muß, um Adsorptiv von der Grenzfläche ins Innere des Lösungsmittels zu befördern.

Welcher Art ist nun diese Anziehungskraft?

Wie mehrfach hervorgehoben (vgl. S. 165), wird man mit *Haber* und anderen diese Anziehungskraft, überhaupt die »Molekularkräfte«, auf Wirkungen der chemischen Valenz und damit in letzter Linie auf elektrische Kräfte zurückführen. Manche neigen dazu, die »Adsorptionsverbindungen« den *Wernerschen* Verbindungen nahe zu rücken und sie beide schärfer von den Verbindungen zu sondern, bei denen sich die Valenz im alten Sinn geltend macht. Mir scheint es durchaus gekünstelt, die *Wernerschen* Verbindungen von den organischen zu trennen[1]), während mir die Adsorptionsverbindungen weit lockerer vorkommen; bei ihnen kann eine viel größere Zahl von Molekülen sich gegenseitig vertreten. Damit ist nicht gesagt, daß nicht auch Übergänge zwischen den *Wernerschen* Verbindungen und den Adsorptionsverbindungen bestehen.

Daß namentlich vom Standpunkte der *Polanyischen* Adsorptionstheorie gewisse Schwierigkeiten zu überwinden sind, will man die Adsorptionskraft auf die elektrisch gedeuteten Valenzen zurückführen, wurde schon oben (S. 174) erörtert. Die *Langmuirsche* Theorie (vgl. S. 175) würde dagegen in dieser Hinsicht auf keine Bedenken stoßen.

Das ungewöhnlich starke Adsorptionsvermögen der Kohle möchten *L. Michaelis* und *Rona*[2]) mit der Stellung des Kohlenstoffes im periodischen System erklären; er ist ebenso stark elektropositiv wie elektronegativ

---

[1]) Es ist meines Erachtens, um nur ein Beispiel anzuführen, kein grundsätzlicher Unterschied zwischen einer Reaktion wie der Umwandlung des Purpureochromchlorids in Roseochromchlorid in wäßriger Lösung

$$[Cr(NH_3)_5\ Cl]\cdots + 2\ Cl' + H_2O = [Cr(NH_3)_5\ (H_2O)]\cdots + 3\ Cl'$$

und einer organischen Reaktion wie der Umwandlung des ε-Chloramylamins in Piperidinchlorhydrat in wäßriger Lösung

$$ClH_2C(CH_2)_3CH_2NH_2 = \left[\begin{array}{c} H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad\quad NH_2 \\ C \quad C \\ H_2 \quad H_2 \end{array}\right] + Cl'.$$

In beiden Fällen tritt *Cl* in einer langsam verlaufenden Reaktion aus der inneren Wirkungssphäre in die äußere. Die Chemie der *Wernerschen* Salze und die organische Chemie zeichnen sich dadurch aus, daß eine große Zahl von intermediären Gleichgewichten zwischen langsam sich umwandelnden Stoffen möglich ist.

[2]) Biochem. Zeitschr. **97**, 77 (1919).

und deshalb geneigt, statt Hauptvalenzen zu betätigen, die chemische Verwandtschaft in Nebenvalenzen wirken zu lassen. Mir scheint ein anderer Umstand kaum minder wichtig: Der Kohlenstoff ist von allen anderen ähnlichen Elementen (Silicium, Zirkon, Thorium, Bor) das einzige, dessen Oxydationsprodukte CO und CO_2 gasförmig sind und verhältnismäßig schwach adsorbiert werden. Sollte sich allgemein bestätigen, was für Silicium vielleicht schon sicher ist, daß diese anderen Elemente auch in feinster Verteilung — man kann z. B. auch Zirkon in rußfeiner Form erhalten[1]) — schwach adsorbieren, so könnte dies daran liegen, daß sie, leicht oxydierbar, ihre festen Oxydationsprodukte adsorbieren und so ihre stark adsorbierende Oberfläche verlieren.

Hier ergibt sich weiter die Frage: Ist es für die Adsorption wesentlich, daß der eine Stoff, das Adsorbens, mit einer großen Zahl seiner Molekeln in Wechselwirkung tritt, der zweite, das Adsorptiv, mit einer geringeren Zahl, oder ist es unter Umständen zweckmäßig, die Wechselwirkungen zwischen zwei Einzelmolekülen als Adsorption zu bezeichnen? Gehört es zum Wesen der Adsorption und ist sie dadurch zu definieren, daß das Adsorbens, wie oben S. 165 bemerkt, nur mit einem Rest seiner Valenzkräfte das Adsorptiv bindet, während der Hauptteil der Valenzkräfte dazu dient, das Gerüst des Adsorbens aufrecht zu erhalten? Ein Versuch von *Barger*[2]), der durch weitere ergänzt werden müßte, spricht dafür, daß dies der Fall ist, und daß das Adsorbens häufig aus einer großen Zahl von Molekülen bestehen muß. Saponarin, einer der Stoffe, der Jod mit blauer Farbe adsorbiert, hat in Wasser eine wahre Löslichkeit von etwa 1 Teil in 7100 Teilen Wasser bei 18°. In dieser Konzentration und in uoch kleineren färbt er sich nie mit Jod blau. Diese Blaufärbung tritt erst auf, wenn die Konzentration so groß geworden ist, daß sich das Saponarin in fester Form abscheiden kann. Die blaue Farbe verschwindet plötzlich, wenn man durch Zusatz von Wasser das Saponarin wieder in Lösung bringt. Man möchte hieraus schließen: Die Moleküle des Saponarins geben keine blaue Farbe mit Jod, sie adsorbieren es nicht. Damit eine Adsorption statthat, müssen schon größere Teilchen vorhanden sein.

Dies könnte darauf beruhen, daß die lebendige Kraft eines Komplexes »1 Molekül Saponarin und 1 Molekül Jod« genügt, um eine Dissoziation zu bewirken. Ist die lebendige Kraft des Komplexes »Saponarinkorn + mehrere Moleküle Jod« im Mittel die gleiche, so genügt sie nicht, um gleichzeitig

[1]) Siehe *Wedekind*, Lieb. Ann. **395**, 183 (1913).

[2]) *Barger* u. Frl. *Field*, Journ. Chem. Soc. **101**, 1397 (1912).

alle Jodmoleküle abzudissoziieren. Die Adsorption würde also bei groben Teilchen stark begünstigt sein, das Vorhandensein solcher Teilchen wäre aber keine unbedingte Voraussetzung für ihr Eintreten.

In der Tat fallen die eben gemachten Voraussetzungen fort, wenn die Moleküle des Adsorbens im starren Gerüst eines festen Stoffes liegen, der so sperrig gebaut ist, daß er auch anderen Molekülen den Durchtritt gestattet. Dann wird man auch ohne weiteres die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des festen Stoffes und den hereindringenden Molekülen des zweiten Stoffes als Adsorption ansprechen können. Beispiele dieser Art wurden oben (vgl. S. 290) bei den Zeolithen und Permutiten erörtert. Sie begegnen uns später wieder bei der Quellung, und es ist vorläufig noch kein zwingender Grund vorhanden, diese Fälle von der Adsorption zu unterscheiden.

Bemerkenswert sind ferner die Fälle, in denen man deutlich die Adsorptionsverbindung von der chemischen Verbindung im gewöhnlichen Sinn unterscheiden kann, obgleich die Unterscheidung nicht so scharf ist, falls man auch, wie manchmal bei der Austauschadsorption, Fälle gleichfalls zur Adsorption rechnet, bei denen Hauptvalenzen betätigt werden. *Bayliss*[1]) beschreibt folgenden Versuch: Die Säure des Kongorots gibt leicht eine blaue kolloide Lösung. Schüttelt man diese mit frisch gefälltem, in Wasser aufgeschlämmtem Aluminiumhydroxyd, so bilden sich erst blaue Flocken, die »Adsorptionsverbindung« von Hydroxyd und der Kongosäure; erst allmählich, vor allem beim Erwärmen, färben sich die Flocken rot, es entsteht das Aluminumsalz der Kongosäure, die chemische Verbindung. Noch eindeutiger ist vielleicht ein Versuch von *Gilbert*[2]): Kupferhydroxyd nimmt die Säure des Eosins in ätherischer Lösung gemäß der Adsorptionsisotherme auf; es bildet sich also eine Adsorptionsverbindung von stetig veränderlicher Zusammensetzung. Unter geeigneten Versuchsbedingungen können sich aus der amorphen Adsorptionsverbindung die Kristalle des Kupfereosinats bilden, das die stöchiometrisch geforderte Zusammensetzung hat. Ein weiteres, von *Thiele*[3]) gefundenes Beispiel ist wegen seiner Beziehung zum Färbevorgang wichtig: *p*-Nitrobenzolaminoguanidin, in Lösung gelb gefärbt, färbt Wolle zunächst gelb; erst beim Erwärmen wird die Wolle farblos, weil deren Säuregruppen das farblose Salz des genannten Stoffes entstehen lassen. Durch Ammoniak kann man die Base wieder in Freiheit setzen und die gelbe Farbe von

[1]) Proc. Roy. Soc. London **84**, B, 81 (1911).

[2]) Journ. Phys. Chem. **18**, 586 (1914).

[3]) Erwähnt von *Wedekind* u. *Rheinboldt*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 2150 (1914).

neuem hervorrufen. *R. Haller*[1]) beschreibt eine Reihe von Adsorptionsverbindungen zwischen in Wasser leichtlöslichen basischen Farbstoffen, wie Brillantgrün, Methylenblau u. a. und schwerlöslichen sauren Farbstoffen wie Paranitranilinrot, Alizaringelb u. a., bei denen man Verbindungen in stöchiometrischen Verhältnissen hätte erwarten können. Ein Versuch von *Willstätter*[2]) muß gleichfalls hier angeführt werden, der auch zeigt, daß man eine polare Adsorption, eine Austauschadsorption, nicht ohne weiteres einer Salzbildung gleichsetzen darf. Alkaloidsalze werden von Wolle austauschend adsorbiert: Das Alkaloid geht an die Fasern, das Anion bleibt größtenteils mit anderen Kationen (H'-Ion u. a.) in der Lösung zurück. Da die Wolle optisch aktiv ist, wäre bei einer rein salzartigen Bildung zu erwarten, daß sie bei der Adsorption aus der razemischen Alkaloidsalzlösung eine aktive Komponente bevorzugen sollte. Dies ist nicht der Fall: Die inaktive Alkaloidlösung bleibt auch nach der Adsorption durch Wolle inaktiv.

Es liegt nahe, zu überlegen, ob sich nicht auf das Adsorptionsgleichgewicht das Massenwirkungsgesetz erfolgreich anwenden läßt. Es ergibt sich zunächst, daß die einfachsten Annahmen, die man bei seiner Anwendung machen könnte, nicht zutreffen. Ist (A) die Konzentration des Adsorbens, (B) die des Adsorptivs in der Lösung, (C) die der Adsorptionsverbindung, und sind m, p und q die Molekelzahlen, so wäre nach dem Massenwirkungsgesetz

$$(A)^m \cdot (B)^p = \text{konst.}\ (C)^q.$$

Da A und C feste Stoffe sind, so müßte man sie, falls sie sich nicht gegenseitig lösen, mit konstanter Konzentration in Ansatz bringen; folglich

$$(B) = \text{konst.},$$

d. h. die Konzentration des adsorbierten Stoffes müßte in Lösung konstant sein, solange sowohl festes Adsorbens wie feste Adsorptionsverbindung als Bodenkörper vorhanden sind. Der Verlauf der »Adsorptionsisotherme« wäre so, wie sie Fig. 42, Kurve 2, darstellt. Einen derartigen Verlauf fanden *Appleyard* und *Walker*[3]) in der Tat, als sie die Aufnahme von Pikrinsäure durch festes Diphenylamin in wäßriger Lösung untersuchten: Solange die Konzentration der Pikrinsäure unterhalb des durch die Gleichgewichtskonstanten geforderten Wertes von etwa 0,060 Mol i. L. blieb, bildete sich kein Pikrat; bei der Konzentration von 0,057 war das Diphenylamin völlig farblos, bei der Konzentration von 0,060 entstand braunes Pikrat,

[1]) Kolloidzeitschr. **22**, 113 (1918); **24**, 56 (1919); **27**, 30 (1920).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3758 (1904).
[3]) Loc. cit., S. 232.

und zwar blieb die Konzentration konstant bei diesem Wert (die beobachteten Werte schwankten zwischen 0,0594 und 0,0607), während auf das Mol Diphenylamin als Bodenkörper 0,0055—0,0702 Mol Pikrinsäure kam. Daß eine Adsorption ganz anders verläuft (siehe Fig. 42, Kurve 1), braucht nicht betont zu werden[1]).

Um zur gewöhnlichen Adsorptionsisotherme zu gelangen, müßte man Adsorbens oder Adsorptionsverbindung oder beide als variable Phasen ansehen (feste Lösungen u. dgl.)[2]). Nimmt man einfachheitshalber nur die Adsorptionsverbindung als variabel an, so ergibt sich

$$(B)^p = \text{konst.}\ (C)^q,$$

oder

$$(C) = \text{konst.}\ (B)^{\frac{p}{q}} = \text{konst.}\ (B)^{\frac{1}{n}}$$

die Gleichung der Adsorptionsisotherme, wenn man $\frac{p}{q} = \frac{1}{n}$ setzt. Es läßt sich zurzeit keine fruchtbringende Antwort darauf geben: Weshalb ist fast immer q größer als p, weshalb ist (innerhalb gewisser Grenzen) $\frac{p}{q}$ so wenig verschieden von Stoff zu Stoff, wie erklärt sich sein Anwachsen mit der Temperatur u. a. m.? Es ist nach der Betrachtung *Langmuirs* (vgl. S. 175) durchaus verständlich, daß man sowohl die Adsorptionsverbindung, bei der das Adsorbens nur zum Teil mit seinen Valenzen das Adsorptiv bindet, wie das Adsorbens als variable Phase ansehen kann.

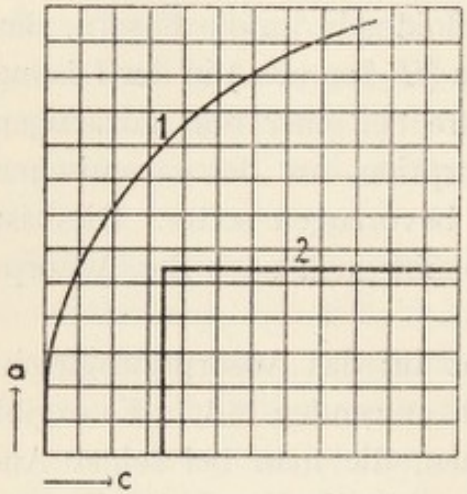


Fig. 42. Adsorptionsisotherme und Gleichgewichtskurve nach dem Massenwirkungsgesetz.

Bezüglich des Zusammenhangs zwischen Adsorption und der Bildung fester Lösungen ist das Wesentliche bereits früher (vgl. S. 149) bemerkt worden. Endgültige Gleichgewichtszustände hat man bei den Grenzflächen

---

[1]) Über Fälle, wie sie z. B. bei der Aufnahme von *Na*-Alizarat und *Na*-Arsenit durch Fe_2O_3 auftreten, daß eine Adsorptionsisotherme nicht im Nullpunkt des Koordinatennetzes, sondern bei einem bestimmten Wert der Abszisse anfängt, siehe *W. Biltz* [Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 4143 (1905); Kolloidzeitschr. **26**, 179 (1920)] und *Oryng* [Kolloidzeitschr. **22**, 149 (1918)]. Es hat den Anschein, als ob sich eine Adsorption und eine nach den Hauptvalenzen erfolgende chemische Verbindung überlagern.

[2]) *Reychler* [siehe z. B. Journ. d. Chim. Phys. **7**, 362 (1909); **8**, 10 (1910); auch *W. Biltz*, ebendort **7**, 570 (1909)] versucht die Adsorptionsgleichgewichte vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes aus darzustellen.

flüssig-gasförmig und flüssig-flüssig, bei denen sich der gelöste Stoff gemäß seiner Kapillaraktivität an der Grenzfläche angereichert hat. Bei der Adsorption durch feste Adsorbentien müssen in langen Zeiten ebenfalls diese Gleichgewichte erreicht werden. Wichtig ist aber, daß man nach den Versuchen von *Mc Bain* (vgl. S. 149) die rasch sich einstellenden Adsorptionsgleichgewichte von den meist langsam sich einstellenden Lösungsgleichgewichten sondern kann: Gleichgewichte, die sich in Sekunden und Minuten einstellen, sind unbedenklich als Adsorptionsgleichgewichte anzusehen, solche, die Tage und Wochen erfordern, als Lösungsgleichgewichte oder richtiger als Lösungsgleichgewichte + Adsorptionsgleichgewichten. Denn man hat stets neben der ins Innere gedrungenen Menge die an der Grenzfläche verdichtete. Es wurde allerdings schon mehrfach hervorgehoben, daß es durch Versuche oft schwer zu entscheiden ist, ob man es mit einer Adsorption oder einer festen Lösung zu tun hat, und daß vielfach auch sachlich eine Unterscheidung gekünstelt erscheint. Dies ist z. B. bei dem Basenaustausch der Zeolithe und Permutite der Fall, oder bei der Aufnahme von Flüssigkeiten durch quellbare Stoffe. Die Gleichgewichte stellen sich bei diesen sperrig gebauten festen Stoffen auch an den inneren Grenzflächen so rasch ein, daß eine Unterscheidung auf Grund einer größeren oder kleineren Einstellungsgeschwindigkeit unmöglich ist, und bei dem Gleichgewicht, das erreicht wird, ist das Innere des festen Stoffes völlig gleichförmig von dem gelösten Stoffe durchsetzt, wie es einer festen Lösung entspricht. Bisweilen führt hier die greifbarere Auffassung einer Adsorption weiter als die mehr formale einer »festen Lösung«. Andererseits kann auch, ohne daß man — wie bei den Permutiten — genötigt ist, die Aufnahme des Adsorptivs auf eine Wechselwirkung zwischen diesem und den Molekülen des Adsorbens zurückzuführen, das Adsorbens so feinporig sein, daß die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts im gewöhnlichen Sinne lange Zeiten erfordert. So mag es z. B. oft bei der Kokosnußkohle der Fall sein bei Adsorptiven von großem Molargewicht. Allerdings gestaltet sich die Erfahrung insofern gewöhnlich einfacher als die Theorie, als in vielen Fällen wirklich rasch und sauber sich einstellende Adsorptionsgleichgewichte von langsam sich einstellenden »Lösungsgleichgewichten« unterschieden werden können.

Die Beziehungen zwischen Adsorption an den Grenzflächen flüssig-gasförmig und fest-flüssig und dem Lösebestreben in den flüssigen Phasen wurde schon früher (vgl. S. 95) erörtert. Noch nicht, daß auch ein gewisser Zusammenhang mit dem Lösebestreben in der festen Phase besteht, und zwar wird die Beziehung gegensätzlich sein: Die Adsorbierbarkeit

eines gelösten Stoffes ist vielfach um so größer, je geringer sein Lösebestreben in der Flüssigkeitsphase ist, während sie unter Umständen um so größer sein wird, je größer sein Lösebestreben im festen Adsorbens ist. Denn auch bei der Auflösung kommt es fraglos auf dieselben Molekularkräfte an, die an der Grenzfläche des Adsorbens die Adsorptionskraft bedingen; sind sie also in hohem Maße bestrebt, die Moleküle des gelösten Stoffes ins Innere des Adsorbens zu ziehen, so müssen sie sie auch bevorzugt an der Grenzfläche festhalten[1]).

Hierauf beruht möglicherweise der merkwürdige Zusammenhang zwischen Adsorption und Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln, auf den *Reinders*[2]) hingewiesen hat. Die Verteilung vieler Farbstoffe wie Methylenblau, Kristallviolett u. a. zwischen Wasser und Isobutylalkohol folgt ganz ähnlichen Gesetzen wie ihre Adsorption durch alle möglichen Adsorbentien; es gilt eine der Adsorptionsisotherme entsprechende Verteilungsformel:

$$c_{\text{Alkohol}} = \text{konst.}\ c_{\text{Wasser}}^{\frac{1}{n}};$$

allerdings ist der Exponent hier etwa 0,7, während er bei der Adsorption dieser Farbstoffe durch verschiedene Adsorbentien kleiner ist (0,1—0,2); Basen erhöhen die Aufnahme basischer Farbstoffe durch Alkohol, Säuren die saurer u. a. m. Nun ist dies Verhalten durchaus zu erwarten, wie *Reinders* selbst betont. Denn die betreffenden Farbstoffe sind im Wasser polymolekular, im Alkohol monomolekular. Es muß also die Verteilungsformel die gefundene Gestalt haben. Da ferner die Farbbase bzw. -säure im Alkohol löslicher ist als im Wasser, so müssen Säuren und Basen die Aufnahme in der beobachteten Weise erhöhen. In diesem letzten Punkte äußert sich die wirkliche Verwandtschaft zwischen den beiden Erscheinungen; denn da die Farbsäuren und -basen im Adsorbens wohl löslicher und im Wasser weniger löslich sind als die Farbsalze, erklärt sich auch ihre größere Adsorbierbarkeit. Die Gestalt der Adsorptionsisotherme wird man aber nicht in dieser Weise deuten können. Sie findet sich ja doch auch für die Adsorption aus wäßriger Lösung vieler gelöster Stoffe, die

---

[1]) Allerdings wird dies oft nur so lange gelten, als sich das Verteilungsgleichgewicht im Innern des Adsorbens noch nicht eingestellt hat. Ist die Löslichkeit dort sehr groß, so kann unter Umständen nur verhältnismäßig wenig an der Grenzfläche angereichert sein. Man hat ein Verhalten wie an der Grenzfläche zweier flüssiger Phasen, wenn das Adsorptiv stark in der organischen Flüssigkeit löslich ist (siehe S. 121).

[2]) Kolloidzeitschr. **13**, 96 (1913); siehe auch *v. Georgievics*, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 47 (1916).

im Wasser monomolekular sind. Ihre Gestalt hängt bei der Adsorption mit der Abhängigkeit der Kompressibilität und des Volumens des gelösten Stoffes von der Konzentration und der gegenseitigen Verdrängung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel an der Oberfläche zusammen.

5. Die kapillarelektrischen Erscheinungen.

Der Begriff »kapillarelektrisch« wird im folgenden in einem weiteren Sinne benutzt als sonst üblich. Er soll alle Erscheinungen umfassen, bei denen elektrische Änderungen mit Änderungen der Größe und Spannung einer Trennungsfläche zweier Phasen verknüpft sind. Es würde somit ein großer Teil der Elektrochemie »kapillarelektrisch« genannt werden müssen, da sich fast die Mehrzahl elektrochemischer Vorgänge an Grenzflächen abspielt. Nun sind, wie später (vgl. S. 405) näher ausgeführt wird, in sehr vielen Fällen die elektrischen Bedingungen an einer Grenzfläche, namentlich bei festen Stoffen gegen eine Flüssigkeit derart, daß die kapillaren Einflüsse ohne oder fast ohne Bedeutung sind. Dies gilt z. B. von den Elektrodenvorgängen in den gewöhnlichen galvanischen Ketten, wie sie von der *Nernstschen* Theorie umfaßt werden. Sucht man umgekehrt nach Vorgängen, bei denen unverkennbar kapillare Einflüsse, wie Adsorption usw., eine Rolle spielen, so sind es namentlich die Elektrosmose, Kataphorese und die mit ihnen zusammenhängenden Erscheinungen, die im folgenden als elektrokinetische bezeichnet werden. Diese sollen deswegen zunächst betrachtet werden, erst daran anschließend das elektrische Verhalten der Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen wäßrige Lösungen und damit verwandte Vorgänge, eine Gruppe von Erscheinungen, die bisher bevorzugt als kapillarelektrisch bezeichnet worden sind; denn die Eigenschaften des an der Grenzfläche wirksamen Potentialsprungs lassen sich hier weniger einfach überblicken als bei den vorerwähnten elektrokinetischen Vorgängen.

a) Die elektrokinetischen Erscheinungen.

Die elektrokinetischen Erscheinungen sind dadurch gekennzeichnet, daß man durch eine äußere elektromotorische Kraft (abgekürzt: E. M. K.) die Verschiebung einer Flüssigkeit gegen eine meist feste Grenzfläche oder umgekehrt, die Verschiebung einer festen Grenzfläche gegen eine Flüssigkeit hervorruft; umgekehrt kann man auch durch Verschieben einer Flüssigkeit gegen eine feste Grenzfläche oder einer festen Grenzfläche gegen eine Flüssigkeit eine E. M. K. erzeugen. Die nachfolgende Einteilung gibt einen Überblick über die möglichen Vorgänge dieser Art:

A. Eine von außen angelegte E. M. K. erzeugt eine Bewegung:
   1. der Flüssigkeit gegen eine feste Grenzfläche: Elektrosmose;
   2. fester Teilchen gegen die Flüssigkeit: Kataphorese.

B. Eine von außen hervorgerufene Bewegung erzeugt eine E. M. K.
   1. Die Flüssigkeit wird gegen die feste Grenzfläche bewegt: Strömungsströme oder richtiger Strömungspotentiale;
   2. der feste Körper wird gegen die Flüssigkeit bewegt: Erschütterungsströme, Ströme durch fallende Teilchen u. a. m.

Für die Theorie der kolloiden Lösungen sind die elektrokinetischen Erscheinungen bedeutsam, nicht minder zum Verständnis des Verhaltens der Membranen und vieler anderer biologischer Vorgänge; sie müssen deshalb eingehend behandelt werden.

Die physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die die elektrokinetischen Vorgänge beherrschen.

Es soll zunächst die Elektrosmose (abgekürzt Eo.) betrachtet werden. Eine Versuchsanordnung, die sich zu ihrer Messung verwenden läßt, geht aus Fig. 43 hervor: *D* ist ein System von Kapillarröhren, etwa ein Diaphragma aus einem festen Pulver oder auch ein einzelnes Kapillarrohr,

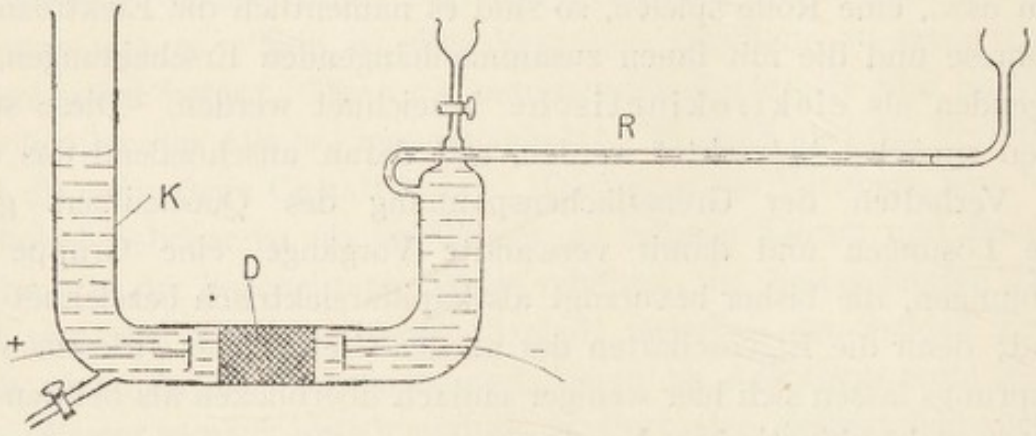


Fig. 43.

während das Gefäß *K* in der angedeuteten Weise mit einer Flüssigkeit gefüllt ist. Legt man an die Elektrode eine E. M. K. in einem bestimmten Sinne an, so beginnt die Flüssigkeit in dem engen Rohr *R* zu steigen; sobald eine bestimmte Flüssigkeitshöhe erreicht ist, stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der von den elektrischen Bedingungen des Systems abhängt. Bringt man statt des Rohres *R* eins mit einem seitlichen Auslauf an, so fängt bei Stromschluß die Flüssigkeit an auszutropfen; je nach den elektrischen Bedingungen wird eine bestimmte Flüssigkeitsmenge in einer gegebenen Zeit übergeführt.

Diese Anordnung hat den Nachteil, daß sich nicht leicht verschiedene Flüssigkeiten vergleichen lassen, weil es schwer hält, das Diaphragma durch Auswaschen wieder auf seinen ursprünglichen Zustand zurück zu bringen. Um diesem zu begegnen, verwandte *v. Elissafoff*[1]) eine Kapillare, die sich, durch kleine Lufträume getrennt, zwischen zwei Elektroden befand. Die Kapillare war zum Teil an ihrem einen Ende mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Floß ein elektrischer Strom im richtigen Sinn durch die Flüssigkeit in der Kapillare, so bewegte sich diese an der Wand entlang, sammelte sich am anderen Ende in einem Tropfen, dessen Anwachsen die pro Zeiteinheit übergeführte Flüssigkeitsmenge zu messen erlaubte. Die Kapillare ließ sich leicht reinigen und unter vergleichbaren Umständen untersuchen. Der Mangel dieser Anordnung bestand in der Notwendigkeit, hohe Potentiale, also eine Elektrisiermaschine anwenden zu müssen, und dann darin, daß die elektrischen Bedingungen nicht recht eindeutig gegeben sind.

Die Eo. wurde schon von *Reuß*[2]) beobachtet. *Wiedemann*[3]) und *Quincke*[4]) untersuchten sie zuerst ausführlicher, *Helmholtz*[5]) deutete sie quantitativ. Seine Theorie wurde später von *Lamb*[6]), *v. Smoluchowski*[7]), *Perrin*[8]) u. a. abgeändert, ohne daß sich das Endergebnis wesentlich verschoben hätte. Die nachfolgende Ableitung schließt sich der von *Perrin* entwickelten an.

Eine kreiszylindrische Kapillare vom Radius r sei zwischen den Elektroden eingeschaltet, und es habe sich der stationäre Zustand eingestellt, bei dem in der Zeiteinheit das Volumen v der Flüssigkeit vom Strom übergeführt wird. Verschiedenheiten des hydrostatischen Druckes sollen auf beiden Seiten nicht vorhanden sein. Die Bewegung der Flüssigkeit denkt man sich folgendermaßen hervorgerufen: Die die Flüssigkeit berührende Innenwand der Kapillaren ist mit einer elektrischen Doppelschicht belegt. Es soll mit *Perrin* angenommen werden, daß die eine Belegung, die der Flüssigkeit zugekehrt liegt, beweglich ist, während die andere fest an der

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 385 (1912).

[2]) Siehe die ältere Literatur z. B. bei *Wiedemann*, Elektrizität I, 993 (1893).

[3]) Pogg. Ann. **87**, 321 (1852); **99**, 177 (1856).

[4]) Pogg. Ann. **113**, 513 (1861).

[5]) Wied. Ann. **7**, 337 (1879); Gesamm. Abhandl. II, 855.

[6]) Phil. Mag. (5), **25**, 52 (1888).

[7]) Bull. de l'acad. d. Sciences d. Cracovie 1903, S. 182. Siehe namentlich auch die zusammenfassende Darstellung *Smoluchowskis* in *Graetz*, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. II, 366 (1914).

[8]) Journ. d. Chim. Phys. **2**, 601 (1904).

Flüssigkeitsschicht haftet, die die Wand der Kapillare bedeckt; ferner daß sie sich so verhält, als ob die Verschiedenheit der Ladung daher rührt, daß in der einen Schicht die Zahl der Kationen, in der anderen die der Anionen überwiegt. Eine äußere E. M. K. wirkt daher so, wie sie auf Ionen einwirken würde und bedingt eine Bewegung der Schichten gegeneinander. Die bewegliche innere Belegung wird gegen die an der Wandseite haftende verschoben und wandert je nach ihrem Vorzeichen zum positiven oder negativen Pol. Im stationären Zustand dient die äußere elektrische Kraft dazu, die Reibung zu überwinden, und die konstante Geschwindigkeit, mit der das übergeführte Flüssigkeitsvolumen zu der einen Elektrode wandert, aufrecht zu erhalten.

Die Kraft der Reibung ist dem Koeffizienten der inneren Reibung der Flüssigkeit, der reibenden Fläche und dem Geschwindigkeitsgefälle proportional. Als Koeffizient der inneren Reibung ist der der Flüssigkeit η anzusehen, da ja angenommen wird, daß sich die Doppelschicht ganz in der Flüssigkeit befindet. Die reibende Fläche sei gleich der Flächeneinheit. Die mittlere Geschwindigkeit u entspricht der Länge des Flüssigkeitsfadens, der in der Zeiteinheit aus der Kapillaren tritt, und dessen Volumen v ist; es gilt also

$$\pi r^2 u = v\,. \tag{1}$$

Diese mittlere Geschwindigkeit herrscht im ganzen Innern des Rohres. Denn dort, wo die elektrische Kraft angreift und die Reibung überwindet, d. h. im Abstand δ der beweglichen Seite der Doppelschicht von der anderen Belegung, bewegt sich die Flüssigkeit schon mit der Geschwindigkeit u, die übrige Flüssigkeit im Innern des Rohres wird nur mitgenommen. Das Geschwindigkeitsgefälle $\frac{du}{dz}$ (z = senkrechter Abstand zur Wand) liegt also durchaus innerhalb der Doppelschicht. Es kann $\frac{du}{dz} = \frac{u}{\delta}$ gesetzt werden, denn die bewegliche Seite der Doppelschicht hat die Geschwindigkeit u, die ruhende null, und δ ist eine kleine Strecke. Die Kraft der Reibung für die Flächeneinheit ist demgemäß, wenn man noch $u = \frac{v}{\pi r^2}$ setzt,

$$\frac{\eta \cdot v}{\pi r^2 \delta}\,.$$

Die auf die Flächeneinheit der beweglichen Seite der Doppelschicht wirkende elektrische Kraft ist gleich der Ladung dieser Flächeneinheit ε mal dem durch die äußere E. M. K. E hervorgerufenen Potentialgefälle H. Es ist also

$$\varepsilon \cdot H = \frac{\eta v}{\pi r^2 \delta}\,. \tag{2}$$

Betrachtet man die Doppelschicht als einen Kondensator vom Potential ζ in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante D, so ist nach einem bekannten Satz

$$\zeta = \frac{4\pi\delta e}{D}. \tag{3}$$

Dies in Gleichung (2) eingesetzt, ergibt für das betreffende Flüssigkeitsvolumen

$$v = \frac{r^2\zeta HD}{4\eta} = \frac{r^2\zeta ED}{4\eta l}, \tag{4}$$

wobei l den Abstand der äußeren Elektroden bedeutet[1]).

Hat man statt einer einzelnen Kapillare ein Bündel vom Querschnitt q oder ein Diaphragma, das als solches Kapillarenbündel angesehen werden kann, so ist q für πr^2 zu setzen, und es ergibt sich

$$v = \frac{q\zeta HD}{4\pi\eta} = \frac{q\zeta ED}{4\pi\eta l}. \tag{5}$$

Die elektrosmotisch übergeführte Flüssigkeitsmenge ist dem Querschnitt, dem Potentialsprung der Doppelschicht, dem äußeren Potentialgefälle und der Dielektrizitätskonstante direkt, der inneren Reibung der Flüssigkeit umgekehrt proportional.

Ersetzt man E durch die Stromstärke i und den Widerstand w und letzteren durch den Quotienten aus der Länge l in das Produkt der spezifischen Leitfähigkeit λ mal dem Querschnitt q, so wird

$$v = \frac{\zeta \cdot i \cdot D}{4\pi\eta\lambda}. \tag{6}$$

Hält man die Stromstärke konstant, so ist die übergeführte Flüssigkeitsmenge unabhängig vom Querschnitt und von der Länge der Kapillaren.

Wenn man die Flüssigkeit nicht ausfließen läßt, sondern schließlich der elektrischen Kraft durch einen hydrostatischen Gegendruck das Gegengewicht hält, so muß letzterer so groß sein, daß er das elektrisch übergeführte Volumen der Flüssigkeit v im entgegengesetzten Sinn bewegt. Gilt für die Kapillare bzw. das Diaphragma das *Poiseuillesche* Gesetz, so ist der hydrostatische Druck für eine einzelne Kapillarröhre von der Länge l durch die Gleichung

$$v = \frac{\pi P r^4}{8\eta l}$$

[1]) Es ist, wie sich später (vgl. S. 345) ergibt, nicht ohne weiteres richtig und selbstverständlich, daß der Abstand der Belegungen der für das Geschwindigkeitsgefälle maßgebenden Größe ϑ gleich ist und sich in der Gleichung weghebt.

gegeben, wo P der hydrostatische Druck ist. Im Gleichgewicht ist also unter Berücksichtigung von Gleichung (4)

$$P = \frac{2\,\zeta\,E\,D}{\pi\,r^2}. \qquad (7)$$

Bei gegebenem Röhrenradius und gegebener Wandbeschaffenheit ist die Höhe, zu der die Flüssigkeit gehoben wird, der äußeren E. M. K. proportional; bei wechselndem Radius ist die Steighöhe dessen Quadrat umgekehrt proportional.

Die Versuche der Tab. 78 nach *Quincke*[1]) und *Tereschin*[2]) zeigen, wieweit diese Gesetze gelten. Sie sind mit einer Anordnung angestellt worden, die der in Fig. 43 dargestellten gleicht, nur bestand das Diaphragma aus einer einzelnen Glaskapillaren. Die zum Teil geringen Verschiebungen der Flüssigkeit wurden an einer feinen Teilung durch ein Mikroskop abgelesen, in dessen Okular sich ein Glasmikrometer befand. Die Temperatur war die des Zimmers.

Gilt Gleichung (7), so muß ζ, das Potential des Glases gegen die Flüssigkeit — destilliertes Wasser —, konstant sein. Bei der Berechnung des ζ ist zu beachten, daß alles im absoluten Maße auszudrücken ist. Da eine absolute elektrische Potentialeinheit gleich 300 Volt ist, so muß man zunächst mit 300 Volt multiplizieren, um ζ in absolutem Maße, und nochmal mit 300, um es in Volt zu erhalten.

Tabelle 78.

Abhängigkeit der elektrosmotischen Verschiebung vom Radius der Kapillaren und der äußeren E.M.K.

r (cm)	Δh[3]) (cm)	φ[3])	E(Volt)	ζ(Volt)	Beobachter
0,0449	0,0125	5° 26′	76	0,054	*Quincke*
0,0449	0,0245	5° 26′	152	0,053	»
0,0188	0,0880	9° 7′	154	0,055	»
0,0944	0,0104	2° 39′	148	0,050	»
0,0369	1,9	2° 56′	5120	0,041	*Tereschin*
0,0369	3,1	2° 56′	7220	0,048	»
0,0369	3,8	2° 56′	8860	0,048	»
0,0369	4,3	2° 56′	10200	0,046	»
0,0369	4,8	2° 56′	11500	0,046	»

[1]) Loc. cit. S. 327.

[2]) Wied. Ann. **32**, 333 (1887).

[3]) Die Steighöhe der Flüssigkeit in der Meßkapillaren ist gleich der gemessenen Verschiebung Δh mal dem Sinus des Neigungswinkels dieser Kapillaren gegen die Horizontale φ. Unter sich vergleichbar sind nur die Versuche

Bei Diaphragmen ist stets zu prüfen, ob sie dem *Poiseuilleschen* Gesetz gehorchen. Da dies bei Tonplatten weitgehend gilt, so ist es verständlich, daß nach *Helmholtz* auch die *Wiedemannschen* Versuche mit Tonplatten den theoretischen Erwartungen entsprechen.

Nun zum Fall der Kataphorese, der Fortführung suspendierter Teilchen durch den elektrischen Strom.

Um die Geschwindigkeit der fortgeführten Teilchen kennen zu lernen, denkt man sich in einer Kapillaren einen kleinen Zylinder befestigt von geringerem Radius, als ihn die Kapillare hat. Die Flüssigkeit strömt also durch einen ringförmigen Kanal an dem Zylinder vorbei. Ihre Geschwindigkeit ist, wenn man Gleichung (4) mit (1) vereinigt, und den ringförmigen Kanal als System von Röhren ansieht, gleich

$$u = \frac{\zeta H D}{4 \pi \eta}$$

unabhängig vom Querschnitt. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die durch die äußere E. M. K. fortgeführte bewegliche Belegung der Doppelschicht die ganze innere Flüssigkeit mitnimmt. Eine untere Grenze für die Gültigkeit der Formel tritt dann ein, wenn die Weite des Rohres nicht mehr groß ist gegen den Abstand der Belegungen der Doppelschicht.

Ist jetzt der kleine feste Zylinder beweglich, so muß er sich nach dem Grundsatz von Wirkung und Gegenwirkung mit der gleichen Geschwindigkeit

$$u = \frac{\zeta H D}{4 \pi \eta} \tag{8}$$

im Gegensinn bewegen. Bei dieser Überlegung sind keine Voraussetzungen über Größe und Gestalt des Körpers gemacht; die Geschwindigkeit muß also von diesen unabhängig sein. Dies leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß die Größen, die im stationären Zustand die Geschwindigkeit bedingen, Reibungskoeffizient, Geschwindigkeitsgefälle, Doppelschicht, äußeres Potentialgefälle von der Größe und Gestalt des Körpers unabhängig sind, und daß Wirbel u. dgl. nicht vorkommen.

Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit läßt sich mäßig genau makroskopisch messen, indem man die Emulsionen, Suspensionen oder kolloiden Lösungen, deren Teilchen kataphoretisch fortgeführt werden, in ein U-förmiges Rohr nach *Burton*[1]) (Fig. 44) einfüllt. Indem man zuerst

von *Quincke* und die von *Tereschin*, die je mit ein und derselben Diaphragmakapillaren angestellt wurden.

[1]) Phil. Mag. (6), **11**, 440 (1906).

etwas von dem reinen Lösungsmittel einführt, dann erst die zu untersuchende Flüssigkeit, kann man durch vorsichtiges Öffnen des Hahns erreichen, daß die Elektroden E und E' in das reine Lösungsmittel tauchen und eine deutlich erkennbare Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten entsteht. Die Grenzfläche, die sich von der Elektrode fortbewegt, wird beim Einstellen des Stromes noch schärfer, was später erklärt werden soll (vgl. S. 542). An einer Skala bestimmt man für diese Grenzflächen den in einer

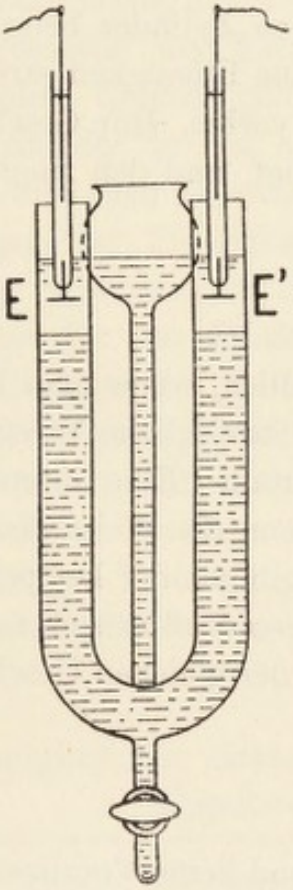


Fig. 44.

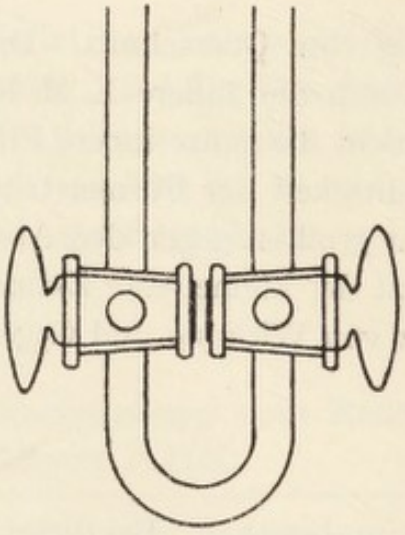


Fig. 45.

gegebenen Zeit zurückgelegten Weg. Man darf hierbei nicht zu lange Zeiten wählen, da sich sonst der Einfluß von Verunreinigungen, die sich bei der Elektrolyse bilden, geltend macht. Sehr empfehlenswert ist auch das Kataphoreserohr nach *Coehn*[1]) (siehe Fig. 45).

Genauer ist das mikroskopische Verfahren, wie es *Ellis*[2]) und *Powis*[3]) ausgebildet haben, und namentlich die ultramikroskopische Anordnung

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 653 (1909). Über eine Abänderung dieser Vorrichtung, bei der durch Umkehrung des Stroms etwa zersetzte Elektrolyte wieder in den ursprünglichen Zustand zurückgebracht werden, vgl. *Steigmann*, Kolloidzeitschr. **27**, 37 (1920).

[2]) Zeitschr.f. physik. Chemie **78**, 321 (1912).

[3]) Ebendort **89**, 91 (1915).

von *Svedberg* und *Andersson*[1]). *Ellis* und *Powis* verfolgten mit einem Mikrometer die Bewegung eines einzelnen suspendierten Teilchens, eines Öltröpfchens, das sich zwischen Objektträger und Deckglas befand. *Svedberg* und *Andersson* haben zwei verschiedene Verfahren ausgearbeitet. Sie lassen einmal, um möglichst die durch die Elektrolyse bedingten Störungen zu vermeiden, die um so größer sind, je länger der Strom durch die kolloide Lösung hindurchgeht, nur kurze Stromstöße auf die Teilchen einwirken und photographieren die Bahn der Teilchen unter Verwendung eines Ultramikroskops mit Paraboloidkondensor (vgl. S. 533). Noch wirksamer kann man die Störungen durch Elektrolyse vermeiden, indem man Wechselstrom anwendet. Die Kolloidteilchen folgen so kleinen E. M. K. und diesen so unmittelbar, daß im Wechselfeld ihre Beugungsbilder unter dem Ultramikroskop zu Lichtlinien ausgezogen werden. Dies wurde zuerst von *Cotton* und *Mouton*[2]) beobachtet; sie fanden, daß noch bei 1280 Schwingungen in der Sekunde die Teilchen glatt dem Stromantriebe folgen. Aus der Länge der Lichtlinien und den Wechselzahlen haben *Svedberg* und *Andersson* die Geschwindigkeit der Teilchen abgeleitet.

Bei allen diesen mikroskopischen Verfahren, bei denen eine verhältnismäßig dünne Flüssigkeitsschicht in einem Troge beobachtet wird, ist folgender Umstand zu berücksichtigen: Unter dem Einfluß des Stromes findet auch eine Eo. der Flüssigkeit längs der Wände des Troges statt und die Teilchen werden von der bewegten Flüssigkeit mitgenommen. Die Geschwindigkeit der Teilchen u', die man beobachtet, ist gar nicht die wahre, allein durch die Kataphorese bedingte Geschwindigkeit u, sondern die Summe aus dieser und der wahren — nicht der mittleren — Geschwindigkeit der Flüssigkeit U; also

$$u' = u + U. \tag{9}$$

Nur in sehr weiten, mindestens 2 mm dicken Trögen kann man in der Mitte der Kammer die Geschwindigkeit der Flüssigkeit vernachlässigen und die dort beobachtete Geschwindigkeit der Teilchen gleich der wahren annehmen. Bei dünnen Kammern, wie sie bei ultramikroskopischen Messungen verwandt werden (*Svedberg* und *Andersson* benutzten solche von 50—70 μ Dicke), ist dieser Einfluß sehr zu berücksichtigen.

v. Smoluchowski[3]) hat eine Theorie der Erscheinung entwickelt. Aus der allgemeinen Formel für die Geschwindigkeit einer Flüssigkeit unter dem Einfluß der Eo. ergibt sich für U folgende Abhängigkeit von dem

---

[1]) Kolloidzeitschr. **24**, 156 (1919).
[2]) Compt. rend. **138**, 1504 (1904).
[3]) *Graetz*, Handb. d. Elektrizität u. d. Magnetismus II, 2, S. 382 (1914).

Abstand x von den Trogwänden, die zur Bewegungsrichtung parallel, zur Beobachtungsrichtung senkrecht stehen.

$$U = U_0\left[1 - 6\left\{\frac{x}{d} - \left(\frac{x}{d}\right)^2\right\}\right]. \qquad (10)$$

Hier ist U_0 die Geschwindigkeit unmittelbar an der Trogwand, d die Dicke der Kammer.

Beobachtet man die scheinbaren Geschwindigkeiten der Teilchen u'_a und u'_b im Abstand a und b, so berechnen sich aus Gleichung (10) U_a und U_b als Funktionen von U_0. Man hat also zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten u und U_0, aus denen sich die wahre Geschwindigkeit der Teilchen u und die wahre elektrosmotische Geschwindigkeit der Flüssigkeit an der Wand U_0 berechnen lassen. Es ist nicht zweckmäßig, die eine Geschwindigkeit unmittelbar an der oberen Wand zu messen, da dort eine Korrektur infolge des Einflusses der Wand zu berücksichtigen ist; dies läßt sich umgehen, wenn man in anderen Abständen mißt, z. B. in $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{6}$ der Schichtdicke. Man erhält also

$$u = \frac{3}{4}u'_{\frac{1}{6}} + \frac{1}{4}u'_{\frac{1}{2}};$$

oder man mißt u' in der Tiefe, wo $U = 0$, also $u = u'$ ist.

Drückt man u' als Funktion von x aus, so ergibt sich die Formel einer Parabel. *Svedberg* und *Andersson* konnten die Theorie *Smoluchowskis* gut bestätigen. Es ging aus ihren Versuchen hervor, daß das Wechselstromverfahren offenbar noch genauere Ergebnisse liefert als das Verfahren der kurzen Gleichstromstöße.

Auch aus den mikroskopischen Messungen von *Ellis* und *Powis* ergibt sich sowohl die kataphoretische Geschwindigkeit der Teilchen wie die elektrosmotische der Flüssigkeit.

Es werden im folgenden ohne jedes Bedenken die Ergebnisse kataphoretischer Versuche an Teilchen kolloider Lösungen mit als Beispiele verwertet werden, da sie gegenüber der kataphoretischen Bewegung gröberer Teilchen keinen Unterschied zeigen.

Von den umgekehrten Erscheinungen, den Strömungspotentialen, Strömen durch fallende Teilchen usw. sind vor allem die ersteren untersucht worden. Preßt man eine Flüssigkeit mit dem Überdruck P durch eine Kapillare, so zeigen die auf beiden Seiten der letzteren angebrachten Elektroden eine Potentialdifferenz $\mathfrak{E}$ gegeneinander. Es gilt nach *Helmholtz* für $\mathfrak{E}$ die Beziehung

$$\mathfrak{E} = \frac{P\zeta D}{4\pi\eta l}. \qquad (11)$$

(Die Buchstaben haben sonst die gleiche Bedeutung wie bisher.)

Die Strömungspotentiale eignen sich besonders, um den Einfluß von Natur und Konzentration der gelösten Stoffe festzustellen. Man kann die Kapillaren leicht auswechseln und reinigen und braucht weniger Störungen durch die elektrolytisch erzeugten Stoffe zu befürchten. Das von *Kruyt*[1]) verwandte Meßverfahren haben *Freundlich* und *Rona*[2]) so abgeändert, daß es den Einfluß verschiedener Stoffe auf eine elektrokinetische Erscheinung recht bequem zu verfolgen erlaubt. Die Kapillare *K* (vgl. Fig. 46)

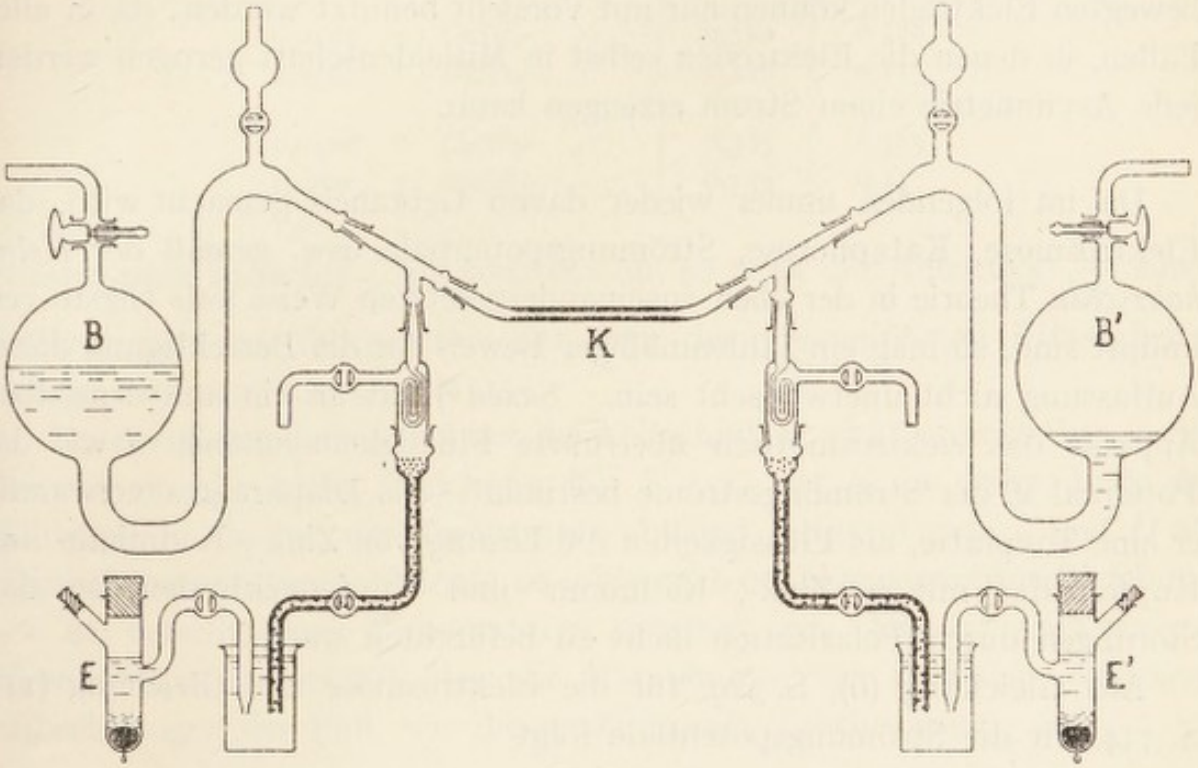


Fig. 46.

kann mit Hilfe von Schliffen leicht ausgewechselt werden; die Flüssigkeit wird in kräftigem Strom durch den Druck einer Gasbombe aus den kugelförmigen Behältern *B* und *B'* durch *K* getrieben. Wichtig ist die Verwendung umkehrbarer Kalomelelektroden *E* und *E'*; diese werden mit dem Strömungsraum durch Röhren verbunden, die mit *KCl*-Agargallerte gefüllt sind. Als Elektrometer empfiehlt sich ein Quadrant- oder Binantelektrometer.

Als den Strömungsströmen ähnlich sind auch jene Ströme anzusehen, die entstehen, wenn man eine Elektrode von einer Flüssigkeit beströmen läßt, eine andere symmetrisch dagegen in der gleichen Flüssigkeit ruht. Solche Versuche hat *Helmholtz*[3]) mit Platin in Schwefelsäure, *Billiter*[4])

[1]) Kolloidzeitschr. **22**, 81 (1918).
[2]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. **20**, 397 (1920).
[3]) Loc. cit., S. 327.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 542 (1904).

mit Quecksilberelektroden in verschiedenen wäßrigen Lösungen angestellt. Quantitative Messungen wurden nicht ausgeführt. Die älteren Versuche von *Dorn*[1]), *Billiter*[2]), *Mäkelt*[3]) an Strömen durch fallende Teilchen sind nur qualitativ, quantitative stammen von *J. Stock*[4]), der die von *v. Smoluchowski* entwickelte Formel bestätigen konnte. Er ließ feines Quarzpulver in Nitrobenzol, Äther und Toluol herabfallen, wobei es die seitlich angebrachten Elektroden nicht berührte. Die Versuche an Strömen mit bewegten Elektroden können nur mit Vorsicht benutzt werden, da in allen Fällen, in denen die Elektroden selbst in Mitleidenschaft gezogen werden, jede Asymmetrie einen Strom erzeugen kann.

Da im folgenden immer wieder davon Gebrauch gemacht wird, daß Elektrosmose, Kataphorese, Strömungspotentiale usw. gemäß der *Helmholtzschen* Theorie in der eben auseinandergesetzten Weise aufs engste verknüpft sind, so mag ein zahlenmäßiger Beweis für die Berechtigung dieser Auffassung nicht unerwünscht sein. *Saxén*[5]) hat an ein und demselben Apparat das elektrosmotisch überführte Flüssigkeitsvolumen v wie das Potential $\mathfrak{E}$ der Strömungsströme bestimmt. Als Diaphragma verwandte er eine Tonplatte, als Flüssigkeiten die Lösung von Zink-, Kadmium- und Kupfersulfat mit je Zink-, Kadmium- und Kupferelektroden, so daß Störungen durch Polarisation nicht zu befürchten waren.

Aus Gleichung (6), S. 329, für die Elektrosmose und Gleichung (11), S. 334, für die Strömungspotentiale folgt

$$\frac{v}{i} = \frac{\mathfrak{E}}{P},$$

falls die Wand und die Lösung in beiden Fällen gleich sind.

Die nachfolgende Tabelle läßt erkennen, wie weitgehend dies erfüllt ist.

Was die Abhängigkeit der Eo. von der Temperatur anbetrifft, so hat *Cruse*[6]) Versuche mit destilliertem Wasser und Tondiaphragmen angestellt und gefunden, daß ein Maximum der übergeführten Flüssigkeitsmenge bei etwa 40° auftritt. *v. Smoluchowski*[7]) macht darauf aufmerksam, daß in der Formel (6), S. 329, ζ, η und λ von der Temperatur abhängig sind.

---

[1]) Wied. Ann. **10**, 70 (1880).
[2]) Ann. d. Physik (4), **11**, 937 (1903).
[3]) *Freundlich* u. *Mäkelt*, Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 161 (1909).
[4]) Anzeiger d. Akad. d. Wiss. Krakau A. 1913, 131; 1914, 95.
[5]) Wied. Ann. **47**, 46 (1892).
[6]) Physik. Zeitschr. **6**, 201 (1905).
[7]) Physik. Zeitschr. **6**, 529 (1905).

Tabelle 79.
Vergleich von Elektrosmose und Strömungspotential.

Lösung	$\frac{v}{i}$	$\frac{\mathfrak{E}}{P}$
0,0174 mol. $ZnSO_4$-Lösung	0,360	0,352
0,0261 » $ZnSO_4$- »	0,382	0,379
0,0348 » $ZnSO_4$- »	0,346	0,344
0,0195 » $CdSO_4$- »	0,582	0,588
0,0390 » $CdSO_4$- »	0,116	0,115
0,0400 » $CuSO_4$- »	0,385	0,385
0,0800 » $CuSO_4$- »	0,233	0,237

Nimmt man zunächst ζ als konstant an, so zeigt der Ausdruck $\frac{I}{\lambda\eta}$ einen Verlauf mit der Temperatur, der dem der übergeführten Flüssigkeitsmenge durchaus ähnlich ist.

Bei der Kataphorese, bei der die Leitfähigkeit nicht unmittelbar in die Formel eingeht (siehe Gleichung (8), S. 331), ist es in erster Linie die Zähigkeit η, die von der Temperatur abhängt. Nimmt man ζ und D als ziemlich temperaturunabhängig, so sollte nach der obengenannten Gleichung ηu bei verschiedenen Temperaturen konstant sein. Dies ist nach einigen Versuchen von *Burton*[1]) über die Kataphorese von kolloiden, wäßrigen Silberlösungen der Fall, wie die nachfolgende Tabelle zeigt.

Tabelle 80.
Einfluß der Temperatur auf die Kataphorese.

t	η	u in cm/sec auf 1 Volt/cm	$\eta \cdot u$
11°	0,01282	$1{,}96 \cdot 10^{-4}$	$2{,}51 \cdot 10^{-6}$
21°	0,00992	$2{,}52 \cdot 10^{-4}$	$2{,}52 \cdot 10^{-6}$

Einfluß der elektrokinetischen Vorgänge auf die Leitfähigkeit.

v. Smoluchowski[2]) hat darauf hingewiesen, daß Elektrosmose und Kataphorese notwendig die Leitfähigkeit verändern müssen. Bei der Eo. wird die der Wand der Kapillaren anlagernde elektrisch geladene Schicht vom

[1]) Phil. Mag. (6), **11**, 440 (1906).

[2]) Anzeiger d. Akad. d. Wiss. Krakau 1903, S. 185; Physik. Zeitschr. **6**, 529 (1905).

Strom bewegt. Man hat dort eine Oberflächenleitung, die zu der galvanischen Leitung im Inneren der Flüssigkeit hinzutritt. Ist die galvanische Leitfähigkeit groß, wie in etwas konzentrierteren wäßrigen Lösungen, so ist diese elektrosmotische Oberflächenleitung daneben zu vernachlässigen, sie kann aber erheblich neben dieser in Betracht kommen bei schwach leitenden Flüssigkeiten wie Nitrobenzol, Anilin u. a.

J. Stock[1]) hat diese Erscheinung beobachtet, als er die Leitfähigkeit des Nitrobenzols, Anilins u. a., wie sie unter gewöhnlichen Umständen gemessen wird, mit der verglich, bei der außerdem der Raum zwischen den Elektroden mit einem feinen, von der Flüssigkeit durchtränkten Quarzpulver erfüllt war. Das Pulver wurde möglichst sorgfältig gereinigt und getrocknet. Die Stromstärke war bei seiner Anwesenheit erheblich größer, bis zu rund zwanzigmal größer bei der feinsten Korngröße, bei der die Teilchen einen Radius von etwa 1 μ hatten.

Die von *v. Smoluchowski* abgeleitete Formel für den Fall einer vom Strom durchflossenen Kapillare lautet

$$\frac{i_w}{i_q} = \frac{\omega}{q\,\eta\,\delta\,\lambda}\left(\frac{D\zeta^2}{4\pi}\right)^2, \qquad (1)$$

i_w ist die Stromstärke des Oberflächenleitungsstromes, i_q die des gewöhnlichen galvanischen Stromes, ω ist der Umfang, q der Querschnitt des Rohres, λ die spezifische Leitfähigkeit, η die Zähigkeit, δ die Dicke der Doppelschicht, ζ das Potential der Grenzschicht, D die Dielektrizitätskonstante. Geeignet umgeformt läßt sich die Gleichung auf die Versuche von *J. Stock* anwenden. Bemerkenswert an ihr ist, daß hier die Dicke der Doppelschicht δ neben dem Potential ζ vorkommt. Kennt man letzteres aus anderen elektrosmotischen Messungen, so läßt sich auf Grund der Gleichung (1) δ berechnen. Bei den wohl zuverlässigsten Versuchen mit einem Quarzpulver von 6,5 μ Radius ergab sich eine Dicke der Doppelschicht $\delta = 4{,}5$ $\mu\mu$ bei einem ζ von etwa 0,050 Volt.

Ebenso muß auch die Leitfähigkeit einer Suspension infolge der Kataphorese der suspendierten Teilchen größer werden. Denn wenn auch jedes Teilchen von einer Doppelschicht umhüllt ist, so tritt beim Strömen durchweg eine Verschiebung der Doppelschicht ein, die Ladungen bewegen sich den beiden Polen zu, und ein Teil des Stromes muß dadurch getragen werden. Für die spezifische Leitfähigkeit (in reziproken Ohm) einer Suspension, deren Teilchen den Radius r hatten, ergab sich folgende Formel

$$\lambda = \frac{4\pi\nu\eta r(r+\delta)u^2}{N\delta}. \qquad (2)$$

[1]) Anzeiger d. Akad. d. Wiss. Krakau A. 1912, S. 635.

Hier ist ν die im ccm enthaltenene Zahl von Teilchen, u ihre kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit bei einem Gefälle von 1 Volt pro cm, N die *Loschmidtsche* Zahl, η und δ haben die oft erwähnte Bedeutung.

Wieweit diese Gleichung bei der Leitfähigkeit von Solen zu berücksichtigen ist, wird auf S. 540 erörtert.

Die Eigenschaften der bei elektrokinetischen Erscheinungen wirksamen Doppelschicht.

Die elektrokinetischen Erscheinungen in wäßriger Lösung werden außerordentlich stark schon von kleinen Konzentrationen gelöster Stoffe beeinflußt. Ist die Grenzfläche klein genug, etwa bei einer einzelnen Kapillare, so machen sich bereits Millionstel Mole (Mikromole) vieler Elektrolyte noch bemerkbar. Da die Dielektrizitätskonstante[1]) und die Zähigkeit unter diesen Bedingungen kaum von der des reinen Wassers verschieden sind, so ist der Potentialsprung ζ die einzige in den Gleichungen des vorangehenden Abschnittes vorkommende Größe, die so stark verändert werden kann. Es soll deshalb zunächst erörtert werden, welcher Art dieser Potentialsprung eigentlich ist, und wie er mit dem Potentialsprung ε, den die *Nernstsche* Theorie an der Grenzfläche Metall - Lösung annimmt, zusammenhängt.

Daß es sich bei den elektrokinetischen Erscheinungen meist um einen Potentialsprung an einem Nichtmetall handelt, bei dem *Nernstschen* Potentialsprung um den an einem Metall, darf nicht als wesentlicher Unterschied angesehen werden. Einmal hat man bei der Kataphorese von Metallteilchen und Strömen durch fallende Metallteilchen durchaus die gleichen Gesetzmäßigkeiten beobachtet wie bei den elektrokinetischen Erscheinungen an nichtmetallischen Teilchen, und zwar auch ausgesprochen, was die Beeinflussung des Potentialsprunges ζ durch gelöste Stoffe anbetrifft. Dann hat sich die Auffassung, daß man nichtmetallische Oxyd- oder Kohleelektroden im *Nernstschen* Sinne als Wasserstoff-Sauerstoffelektroden betrachten kann, durchaus bewährt. *Haber* und *Klemensiewicz*[2]) konnten selbst Glas als derartige Elektrode auffassen und dessen Potential gegen wäßrige Lösungen in einer Weise messen, wie es bei der Messung von Potentialsprüngen in galvanischen Ketten geschieht. Ihre Versuchsanordnung

[1]) Siehe *Smale*, Wied. Ann. **60**, 625 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 385 (1909); *Cremer* [Zeitschr. f. Biolog. **47**, 562 (1906)] hat derartige Ketten zuerst untersucht, nachdem *Helmholtz* [Journ. Chem. Soc. **39**, 292 (1881)] die Verwendbarkeit von Glas als elektrolytisch leitende Zwischenschicht gezeigt hatte.

ist in Fig. 47 dargestellt: Die dünnwandig aufgeblasene Glaskugel *A* (Wandstärke 0,06—0,1 mm) taucht in eine Elektrolytlösung im Becherglas *B*, deren $H^{\cdot}$- und OH'-Iongehalt verändert wurde. Die Glaskugel enthielt eine beliebige Elektrolytlösung (Säure- oder *KCl*-Lösung), in der sich eine mit dem Elektrometer verbundene Elektrode befand. In das Becherglas *B* tauchte eine Normalelektrode *E*, die meist geerdet war. Das Potential des Glases änderte sich in durchaus regelmäßiger Weise mit dem $H^{\cdot}$- und OH'-Gehalt der Lösung und ließ sich weitgehend in dem Sinne deuten, als wäre an der Grenzfläche des Glases eine gequollene Schicht, die sich wie eine Wasserstoff- bzw. OH'-Elektrode konstanter Konzentration verhielt.

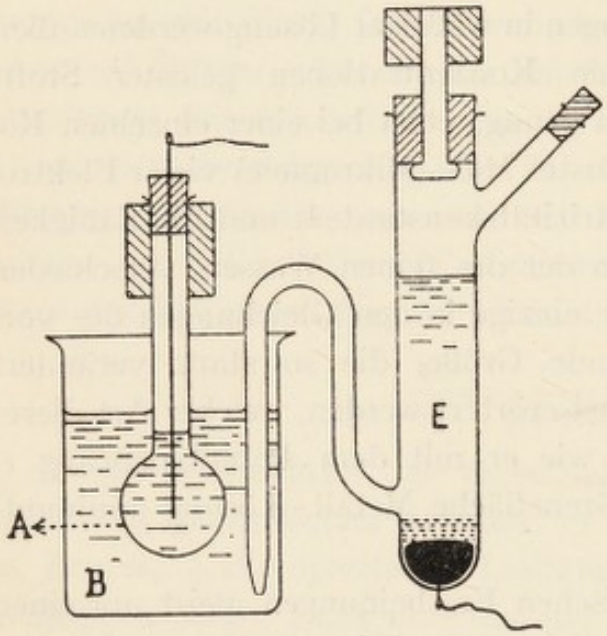


Fig. 47.

Diese Erscheinung macht es möglich, an einem und demselben Stoff die Potentialsprünge ε und ζ zu messen, ihre Abhängigkeit von der Natur der gelösten Stoffe festzustellen und zu prüfen, in welchem Zusammenhange sie stehen. Zu diesem Zwecke haben *Freundlich* und *Rona*[1]) einmal ε an Glaskölbchen nach *Haber* und *Klemensiewicz* bestimmt und parallel damit ζ mit Hilfe von Strömungspotentialen in Glaskapillaren — zum Teil aus dem gleichen Glas wie dem, aus dem die Kölbchen bestanden — unter Benutzung der auf S. 335 beschriebenen Anordnung. Es ergab sich, daß ζ entsprechend früheren Erfahrungen äußerst empfindlich gegen kleine Fremdstoffkonzentrationen ist: $H^{\cdot}$-Ionen bewirken in einer Konzentration von Mikromolen eine Erniedrigung der Ladung der in reinem Wasser negativen Kapillarenwand von 50%, ohne aber bei größeren Konzentrationen die Wand umzuladen; dies war dagegen bei Aluminiumchlorid in Konzentrationen von 1—2 Mikromolen der Fall, bei Kristallviolett bei solchen von etwa 50 Mikromolen. Von diesen Einflüssen war bei der Messung des ε nichts zu bemerken. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Haber* und *Klemensiewicz* war es eindeutig abhängig von der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration. Setzte man Aluminiumchlorid oder Kristallviolett dem reinen Wasser zu, so änderte sich ε nur insofern, als sich die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration änderte,

[1]) Loc. cit., S. 335.

also erheblich weniger, als wenn man $H^{\cdot}$-Ion in der gleichen molaren Konzentration zugab. Hielt man die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration mit Hilfe eines Puffergemisches (Natriumazetat + Essigsäure) konstant, so bewirkten Stoffe wie Aluminiumchlorid und Kristallviolett auch in Konzentrationen von einigen 100 Mikromolen keine Veränderung.

Aus diesen Versuchen folgt, daß ζ und ε sicher nicht identisch sind. Deshalb sind die Schlüsse *Billiters*[1]) unrichtig, die auf der Identität der beiden Größen fußten. Er hoffte, den absoluten Nullpunkt des elektrischen Potentials bestimmen zu können, indem er durch Veränderung der Metallionkonzentration dem ζ von Metallteilchen (bei kataphoretischen Versuchen, Strömen durch fallende Teilchen u. a. m.) den Wert 0 erteilte, und glaubte, so Einzelpotentialsprünge messen zu können. Sein Nullpunkt wich aber um mehr als $^1/_2$ Volt vom *Helmholtzschen* Nullpunkt ab, den man bekanntlich (vgl. S. 406) aus der Elektrokapillarkurve des Quecksilbers gegen wäßrige Lösungen ableitet, und bei dem es wesentlich auf den Potentialsprung ε ankommt. Allein dieser Mangel an Übereinstimmung ist ein Beweis dafür, daß ε und ζ nicht identisch sind. Nicht minder spricht dafür ein Vergleich der Versuche von *Haber* und *Klemensiewicz* mit denen von *Cameron* und *Oettinger*[2]). *Haber* und *Klemensiewicz* fanden bei der Messung des Potentialsprunges Glas-Lösung (also eines Potentialsprunges ε), daß er um 0,43 Volt abnimmt, wenn man von einer $^1/_{2000}$ normalen Alkalilösung zu einer $^1/_{2000}$ normalen Säurelösung übergeht; Messungen von Strömungspotentialen in Glaskapillaren von *Cameron* und *Oettinger* ergaben unter den gleichen Versuchsbedingungen bei denselben Lösungen nur eine Abnahme von 0,015 Volt.

Nun ist es aber durchaus verständlich, daß die elektrokinetische Potentialdifferenz ζ und die Potentialdifferenz ε, die als Phasengrenzkraft bezeichnet werden soll, nicht identisch sind. Die Kräfte, die man bei den elektrokinetischen Versuchen anwendet, um die Belegungen der Doppelschicht gegeneinander zu bewegen, sind längst nicht so groß, daß die Flüssigkeit von der Oberfläche des festen Stoffes weggerissen wird. Es wurde ja deshalb von vornherein angenommen (vgl. S. 328), daß sich die nach innen gelegene bewegliche Flüssigkeit gegen die an der Grenzfläche fest haftende Flüssigkeitsschicht, nicht gegen die feste Grenzfläche selbst, bewegt. Da aber die eine Belegung der *Nernstschen* Doppelschicht in der festen Oberfläche sitzt, nicht in der an ihr haftenden Wandschicht, so

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 638 (1902); **15**, 439 (1909); Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 307 (1903); **48**, 513 (1904); **49**, 709 (1904); **51**, 167 (1905); Ann. d. Physik (4), **11**, 913 (1903).

[2]) Phil. Mag. (6), **18**, 586 (1909).

werden sicher nicht die beiden Belegungen dieser Doppelschicht gegeneinander verschoben. Man wird sich vielmehr folgendes Bild machen: Die beiden Belegungen der Doppelschicht liegen nicht immer, wie man wohl meist annahm, im Abstand eines Moleküldurchmessers voneinander entfernt, sondern die Doppelschicht erstreckt sich als räumliche Belegung vielfach weit tiefer von der festen Grenzfläche aus in die Flüssigkeit hinein.

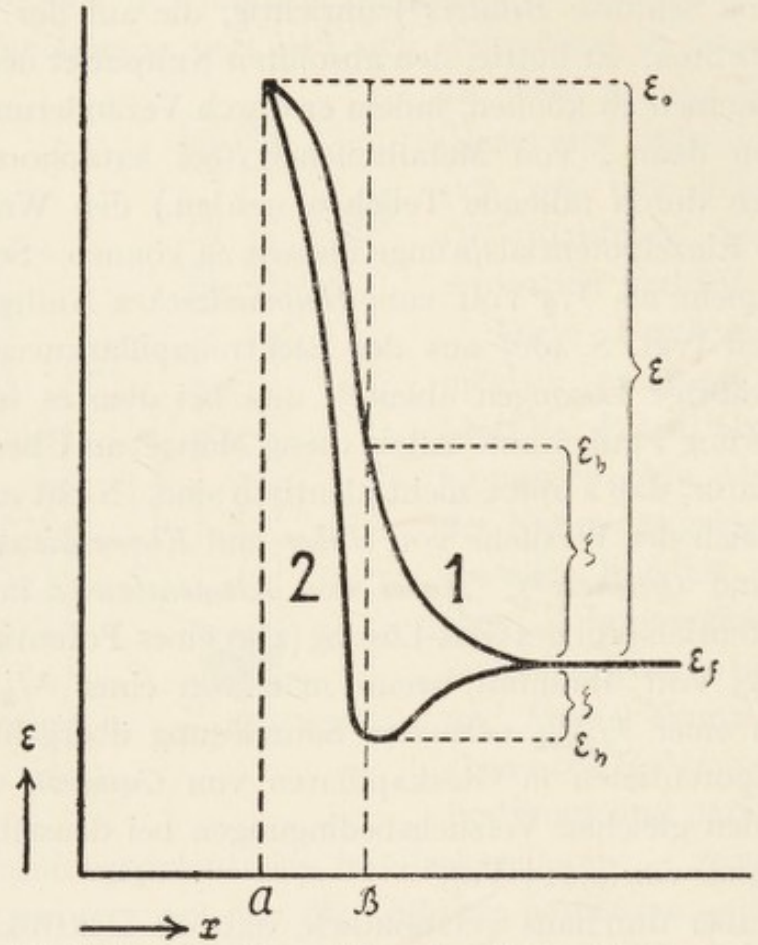


Fig. 48. Potentialabfall an der Grenzfläche einer festen Wand gegen eine Flüssigkeit.

Eine solche Doppelschicht soll mit *Gouy*[1]) als diffuse bezeichnet werden. Ein Teil liegt demgemäß in der fest an der Wand haftenden Flüssigkeitshaut, ein anderer in der beweglichen Flüssigkeit. ε ist der Unterschied der Potentiale der festen Wand gegen die innere bewegliche Flüssigkeit, ζ dagegen der Unterschied der Potentiale der fest an der Wand haftenden Flüssigkeit gegen die innere bewegliche Flüssigkeit. Aus Fig. 48 nach *v. Smoluchowski*[2]), der gleichfalls zu einer solchen Auffassung gelangt war,

[1]) Journ. d. Phys. (4), **9**, 457 (1910). Der Gedanke, eine Doppelschicht von größerer Dicke einzuführen, stammt von *Billiter* [Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 307 (1903)]; er sprach von einer »Dissoziation der Doppelschicht«.

[2]) Siehe *Graetz*, Handbuch d. Elektrizität u. d. Magnetismus II, S. 393 (1914).

werden die Verhältnisse anschaulich. In ihr muß man sich links von A die feste Wand vorstellen, rechts von B die bewegliche Flüssigkeit, zwischen A und B die fest an der Wand haftende Flüssigkeitshaut; die Abszissen sind die Abstände von einem Punkt in der Wand, die Ordinaten die Potentiale. Mißt man Potentialsprünge in galvanischen Ketten — eine Versuchsanordnung, die man transversal nennen kann, weil man sozusagen senkrecht zu den Belegungen der Doppelschicht mißt —, so findet man den gesamten Potentialsprung zwischen der Lösung und der festen Phase, etwa Glas, $\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_f$. Bei den elektrokinetischen Versuchen, bei denen man, figürlich gesprochen, tangentiale (d. h. mit Hilfe eines tangential gerichteten Stromes ausgeführte) Messungen der Doppelschicht vornimmt, kommt es nur auf das Potentialgefälle zwischen der beweglichen Flüssigkeit und der fest haftenden Flüssigkeitshaut an, also $\zeta = \varepsilon_h - \varepsilon_f$.

Eine weitere Folgerung aus diesen Versuchen ist, daß man in die Theorie der elektrokinetischen Erscheinungen, wie es oben geschehen ist, die Dielektrizitätskonstante einführen muß; denn ζ soll ganz in die Flüssigkeit fallen, und der Abstand der Doppelschicht soll größer als ein Moleküldurchmesser sein. *Helmholtz* hat in seiner Theorie die Dielektrizitätskonstante nicht berücksichtigt, wohl weil er den Abstand der Belegungen als zu klein annahm. Unter Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstante gelangt man für ζ zu Werten von einigen $^1/_{100}$ bis zu $^1/_{10}$ Volt (vgl. Tab. 81), so daß ζ als Teil von ε durchaus verständlich erscheint; nach der ursprünglichen *Helmholtzschen* Theorie erhält dagegen ζ 80mal größere Werte von 5—10 Volt, die sich gar nicht mit den gewöhnlichen Werten des ε vereinbaren lassen. *Pellat*[1]) hat zuerst die Einführung der Dielektrizitätskonstante gefordert.

Noch vor *Freundlich* und *Rona* hat *Borelius*[2]) transversal gemessene Potentialdifferenzen mit tangential gemessenen verglichen, und zwar benutzte er als transversale Messungen Bestimmungen der Phasengrenzkraft zwischen Paraffin und wäßrigen Salzlösungen, die er nach einem elektrostatischen Verfahren ausgeführt hatte[3]); zum Vergleich zog er die kataphoretischen Messungen von *Powis* an Tröpfchen von Paraffinöl heran. Die Versuche gestatten keine so eindeutigen Schlüsse wie die an Glaselektroden, weil die Phasengrenzkraft an Paraffin nicht das Gepräge einer *Nernstschen* Potentialdifferenz an Metallen hat, sondern eher als eine Potentialdifferenz anzusehen ist, die durch eine Verteilung der Ionen an

[1]) In der Abhandlung von *Perrin*, loc. cit., S. 327.

[2]) Ann. d. Physik (4), **50**, 447 (1916).

[3]) Ann. d. Physik (4), **42**, 1129 (1913); **45**, 929 (1914); **53**, 239 (1917); Lunds Universitets Årsskrift, N. F., Afd. 2, **11**, No. 5 (1915).

einer Grenzfläche zustande kommt (vgl. S. 347). Es ist dann, wie später (vgl. S. 373) noch ausgeführt wird, ein Potentialverlauf an der Grenze ähnlich Kurve 1 in Fig. 48 zu erwarten, also eine weitgehende Symbasie zwischen ε und ζ. Dies äußert sich auch in den Versuchen von *Borelius*. Ein Unterschied besteht nur darin, daß ζ bei hohen Konzentrationen klein oder null wird, ε nicht. Dies erklärt *Borelius* schon zutreffend damit, daß die Dicke der diffusen Doppelschicht bei hohen Konzentrationen gering wird.

Während, wie gesagt, bei Phasengrenzkräften, die auf eine Verteilung der Ionen zurückgehen, ein Parallelismus zwischen ε und ζ häufig zu gelten scheint, sprechen noch nicht veröffentlichte Versuche von *Gyemant* dafür, daß dies bei Oxydations- und Reduktionspotentialen nicht der Fall ist, daß bei ihnen also der Potentialverlauf an der Grenze eher einer Kurve 2 in Fig. 48 entspricht. Stoffe wie Br_2, H_2O_2 u. a., die in einer Kette eine Kohlenelektrode z. B. stark aufzuladen vermögen, scheinen bei kataphoretischen Versuchen, die sich an Kohlegrenzflächen abspielen, unwirksam zu sein.

Gouy[1]) hat über die diffuse Doppelschicht Betrachtungen angestellt, die jetzt schon über einige ihrer Eigenschaften wichtige Auskunft geben. Bei der *Helmholtzschen* Doppelschicht fällt die eine Belegung in die feste Wand, die andere befindet sich in einer sehr dünnen Fläche, die im Abstande eines Moleküldurchmessers in der Flüssigkeit der anderen Belegung gegenüberliegt; in dieser dünnen Fläche ist die Konzentration der einen Ionenart, etwa die der Kationen, null, wenn die negative Belegung in der Flüssigkeit liegt. Bei der diffusen Doppelschicht dagegen liegt die in der Flüssigkeit befindliche Belegung als räumliche Ladung auf einer dickeren, der anderen Belegung gegenüberliegenden Grenzschicht verteilt; es findet in ihr — wenn sie die negative Belegung darstellt — nur eine Anreicherung von Anionen, eine Verarmung an Kationen statt. Anreicherung wie Verarmung nehmen asymptotisch ab, wenn man sich in der Richtung nach dem Inneren der Lösung zu bewegt. *Gouy* berechnet das Gleichgewicht, das sich einstellt, indem einerseits die eine Ionenart durch elektrische Kräfte der Grenzfläche genähert bzw. von ihr abgestoßen wird, während anderseits der osmotische Druck eine völlig gleiche Konzentration in jedem Raumteil anstrebt. Der Einfluß der Adsorption, der unabhängig von elektrischen Wirkungen eine Verschiebung der Ionenkonzentration bedingen muß, wird von *Gouy* als

[1]) Loc. cit., S. 342; siehe auch Compt. rend. **149**, 654 (1909); Ann. d. phys. (9), **7**, 129 (1917).

wichtig anerkannt, aber vorerst vernachlässigt. Es sei N_K und N_A die Zahl der Kationen und Anionen in der Volumeinheit im Innern der Lösung — es sollen nur diese zwei Ionen vorhanden sein —; α_K und α_A seien die Koeffizienten, mit denen man N_K und N_A multiplizieren muß, um die Zahl der Ionen in einem Raumteil in der Nähe der Oberfläche zu berechnen. α_K und α_A verändern sich mit dem Abstand z von der Grenzfläche, der eine Koeffizient ist größer, der andere kleiner als 1. ε sei die Ladung pro Oberflächeneinheit in eben dem Abstand z, dem die Werte α_K und α_A angehören. D ist die Dielektrizitätskonstante. Dann ergibt sich

$$N_K(\alpha_K - 1) + N_A(\alpha_A - 1) = \frac{2\pi\varepsilon^2}{DRT}. \qquad (1)$$

Es läßt sich aus dieser Gleichung ableiten, daß man sich, um die gleiche Wirkung zu erzielen, die Ladung in der Elektrolytlösung in einem Schwerpunkt vereinigt denken kann, d. h. in einer äußerst dünnen Fläche, die als zweite Belegung zu betrachten ist. Man kann also gewissermaßen die diffuse Doppelschicht durch eine *Helmholtzsche* ersetzen, muß ihr dann aber eine Dicke δ geben, die in weitem Umfang variiert, weil der Abstand des Schwerpunktes der Belegung von der Grenzfläche stark veränderlich ist. Es ergibt sich, was leicht verständlich ist, daß δ um so kleiner, je größer die Ladung und je größer die Ionenkonzentration in der Lösung ist; es werden dann bald so kleine Werte erreicht, wie man sie auch der *Helmholtzschen* Doppelschicht zuschreibt. Bei kleinen Ladungen und kleinen Ionenkonzentrationen aber nimmt δ erhebliche Werte an. So berechnet *Gouy* für eine Grenzflächenladung $\varepsilon_0 = 10$ elektrostatische Einheiten folgende δ-Werte:

an Ionen $^1/_{10}$ normale Lösung 0,96 $\mu\mu$,
an Ionen $^1/_{1000}$ normale Lösung 9,6 $\mu\mu$,
reines Wasser nach *Kohlrausch* 1010 $\mu\mu$.

Bei kleinen Ladungen wird man also für Lösungen mit einer Konzentration unter ein Millimol i. L. mit erheblichen δ-Werten rechnen müssen.

Die Theorie der diffusen Doppelschicht ist für stark adsorbierbare Ionen noch nicht durchgeführt worden. Da die durch die Adsorption bedingte Anziehung durch die Grenzfläche im gleichen Sinn wirkt wie die elektrische Anziehung, so wird der Erfolg ähnlich sein, als hätte man eine höhere Ladung; d. h., auch bei kleinen Konzentrationen wird die Dicke δ geringer sein, als sie bei kapillarinaktiven Elektrolytlösungen bei der gleichen Konzentration wäre.

Für die Abhängigkeit der elektrokinetischen Vorgänge von der Konzentration und Natur der in der Lösung vorhandenen Elektrolyte läßt sich

auf Grund dieser Auffassung der diffusen Doppelschicht folgendes vermuten: Bei größeren Elektrolytkonzentrationen werden die elektrokinetischen Wirkungen sehr gering und verschwinden allein schon deshalb, weil die Doppelschicht nicht mehr tief genug in die Flüssigkeit hineinreicht; dort, wo die an der Wand haftende Flüssigkeitshaut in die bewegliche Flüssigkeit übergeht, sind keine merkbaren Potentialdifferenzen mehr vorhanden. Außer diesem Einfluß bedingt auch die gesteigerte Leitfähigkeit eine Verringerung der elektrokinetischen Wirkungen. Für die Phasengrenzkraft ε werden nur Ionen maßgebend sein, die auch in die feste Wand selbst übertreten können; also Metall-Ionen des gleichen Metalls bei einer Metallwand, H'- und OH'-Ionen bei Glas usf., und sie wird von fremden Ionen, namentlich solchen gleicher Ladung, weitgehend unabhängig sein. Solche fremden Ionen werden nur dann einen Einfluß ausüben, wenn sie die Metall-Ionenkonzentration in der Lösung verändern, weil sie etwa ein schwer lösliches Salz oder ein komplexes Ion geben. Dies ist für das Potential eines Metalls in der Lösung seiner Ionen wohl bekannt und ergab sich auch für Glaselektroden bei den vorerwähnten Versuchen von *Freundlich* und *Rona*. Für das ζ dagegen werden alle Ionen maßgebend sein, die in der Grenzschicht vorhanden sind, also nicht bevorzugt die für das ε maßgebenden Ionen; wichtig wird vielmehr namentlich ihre Ladung und ihre Adsorbierbarkeit.

Der Verlauf der Potentialkurve braucht, wie gesagt, nicht so einfach zu sein, wie der von Kurve 1 in Fig. 48; er könnte sehr wohl auch Kurve 2 entsprechen. Geht bei Veränderung der Konzentration der Ionen in der Lösung die Potentialkurve von 1 in 2 über, so geht ζ durch den Wert 0, man hat den *Billiterschen* Nullpunkt des Potentials, der von dem *Helmholtzschen* durchaus verschieden ist, da ja ε unter den gleichen Bedingungen gar nicht null zu werden braucht. Es ist ja nicht einmal nötig, daß sich das Potential Metall - Metallion bedeutend ändert. So fand *Mäkelt*[1]) bei Strömen durch fallende Silberteilchen, daß die Belegung der fest haftenden Wandschicht in einer schwach sauren $AgNO_3$-Lösung positiv war, dagegen negativ, wenn man dieselbe Lösung mit NH_3 schwach alkalisch machte, während das Potential Ag-Ag'-Ion so gut wie unverändert 0,4 Volt betrug.

Die Abhängigkeit der elektrokinetischen Vorgänge in wäßriger Lösung von der Natur der festen Phase.

Gemäß der Betrachtung des vorangehenden Abschnittes wird im folgenden stets unterschieden zwischen

[1]) Loc. cit., S. 336.

1. der Ladung der Wand oder des festen Stoffes, das ist der Ladung unmittelbar auf den festen Stoffen selbst;
2. der Ladung der Wandschicht, das ist der Ladung der fest an der Wand haftenden Flüssigkeitshaut, die für die Doppelschicht ζ die äußere Belegung bildet;
3. der Ladung der beweglichen Flüssigkeit, die für diese Doppelschicht die innere Belegung ausmacht.

In reinem Wasser lädt sich die Wandschicht von weitaus den meisten festen Stoffen und nicht mischbaren Flüssigkeiten negativ gegen die bewegliche Flüssigkeit. Das Wasser bewegt sich demgemäß bei der Elektrosmose zum negativen Pol[1]) bei Kapillaren aus Glas, Quarz und Schellack, bei Diaphragmen aus Ton, Karborundum, Asbest, Wolle[2]), Seide[2]), Baumwolle[2]), Arsentrisulfid u. a. m. Bei der Kataphorese werden Teilchen von Ton, Quarz, Schellack, Stärke, Lykopodium, Graphit u. a. zum positiven Pol getrieben, ebenso die Teilchen der kolloiden Lösungen des Silbers, Goldes, Platins, Selens, der Sulfide wie As_2S_3, Sb_2S_3 u. a. m.; und bei den Strömungspotentialen wandert die positive Elektrizität mit dem Wasser bei Verwendung von Kapillaren aus Glas, Silber und Platin.

Positiv lädt sich die Wandschicht nur bei verhältnismäßig wenigen Oxyden bzw. Hydroxyden, Halogeniden, Karbonaten u. a., z. B. ZnO, CoO, $CrCl_3$, $BaSO_4$' $BaCO_3$ u. a. m. Angenähert gilt meist die Regel, daß die Wandschicht bei schwach sauren Stoffen negativ geladen ist, bei schwach basischen positiv.

Wie dies zustande kommt, läßt sich am einfachsten vielleicht am Verhalten eines Stoffes wie Glas erklären. Glas ist nach der Betrachtung auf S. 280 ein amorph-fester Elektrolyt mit einem trägen Anion und leicht beweglichem Kation (ein Metall-Ion, etwa das eines Alkalimetalls). *Nernst*[3]) und *Haber*[4]), dann namentlich *L. Michaelis*[5]) haben entwickelt, wie man bei einem derartigen binären Stoffe die Lösungstension von Kation und Anion Π_K und Π_A unterscheiden kann, und daß sich an der Grenzfläche eine Phasengrenzkraft ε ausbilden wird,

$$\varepsilon = R\,T \ln \frac{\Pi_K}{P_K} = -\,R\,T \ln \frac{\Pi_A}{P_A}, \qquad (1)$$

---

[1]) Bezüglich der nachfolgenden Angaben siehe namentlich *Quincke*, loc. cit., S. 327, *Perrin*, loc. cit., S. 327 u. a.

[2]) *Larguier des Bancels*, Compt. rend. **149**, 316 (1909).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 137 (1892).

[4]) Ann. d. Physik (4), **26**, 927 (1908).

[5]) Dynamik der Oberflächen. Dresden 1909. S. 49 u. folg.

wo P_K und P_A die osmotischen Drucke der beiden Ionen in der Lösung sind. Das bewegliche Kation hat gegenüber dem trägen Anion eine größere Lösungstension. Es wird also das feste Glas negativ gegen die Lösung geladen sein; in dieser wird sich der diffusen Doppelschicht gemäß ein Gefälle von Kationen befinden. Nun kann man vielleicht annehmen, daß das Potentialgefälle einen einfachen regelmäßigen Verlauf hat, wie ihn Kurve 1, Fig. 48, darstellt; die fest haftende Schicht wird ja wohl aus gequollenem Glase bestehen, wird sich also in ihren Eigenschaften, von einem größeren Wassergehalt abgesehen, kaum merklich von Glas in Masse unterscheiden. Es wird also, wie es Kurve 1 in Fig. 48 darstellt, ζ dem Vorzeichen nach durchaus ε entsprechen, nur etwas kleiner sein (*Haber* und *Klemensiewicz*, *Cameron* und *Oettinger*, S. 341).

Ähnlich wie Glas werden sich viele schwer lösliche, schwach saure Stoffe verhalten. Sie laden sich negativ, weil die Lösungstension des H'-Ions größer ist als die des trägen Anions. Umgekehrt werden bei schwer löslichen basischen Stoffen die OH'-Ionen die größere Lösungstension haben und die Teilchen positiv geladen bleiben. Bei vielen Stoffen, wie den Hydroxyden des *Al*, *Fe*, *Th*, ist es auch durchaus wahrscheinlich, daß die Wandschicht als gequollene Schicht durchaus dem festen Stoffe gleicht und man einen einfachen Verlauf der Potentialkurve hat: d. h. die Wandschicht hat dieselbe (positive) Ladung gegen die bewegliche Flüssigkeit wie der feste Stoff.

In anderen Fällen, wie bei den Sulfiden u. dgl., liegt es näher zu vermuten, daß sich irgendein komplexes Anion (Polysulfidion oder auch ein sauerstoffhaltiges Anion) an der Grenzfläche als träges Anion verhält.

Schwer verständlich ist vorerst noch, daß die Teilchen der Edelmetalle wie die des Kupfers, Silbers, Goldes usw., durchweg in reinem Wasser eine negativ geladene Wandschicht haben. Man hätte erwarten können, daß die geringe Lösungstension der Ionen dieser Metalle eine positive Aufladung der festen Wand der Teilchen bedingt. Hätte man einen einfachen Potentialverlauf nach Kurve 1, Fig. 48, so würde auch die festhaftende Wandschicht positiv gegen die bewegliche Flüssigkeit sein. Da dies nicht der Fall ist, wird man daraus folgern dürfen, daß die Potentialkurve hier einen weniger einfachen Verlauf hat und etwa der Kurve 2 in Fig. 48 entspricht. Es ist allerdings vielleicht noch eine Frage, wie weit die Grenzfläche dieser Teilchen wirklich metallisch ist (S. 513).

Es fehlt übrigens eine planmäßige Untersuchung der elektrokinetischen Ladung der verschiedenen festen Stoffe und der Ursachen, die sie bedingen.

Was die zahlenmäßige Größe des Potentialsprunges ζ in reinem Wasser betrifft, so zeigt Tab. 78 für Glas einen Wert von etwa — 0,050 Volt. Die

nachfolgende Tabelle, die die aus kataphoretischen Versuchen ableitbaren Werte für verschiedene Stoffe bringt, läßt erkennen, daß auch diese meist zwischen 30 und 100 Millivolt liegen.

Tabelle 81.
ζ-Werte verschiedener Stoffe in reinem Wasser.

Suspendierter Stoff	Durchmesser der Teilchen	u in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (in Volt)	Beobachter
Lykopodium	35 μ	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	— 0,037	*Quincke*[1])
Arsentrisulfid (kolloid gelöst)	unter 50 $\mu\mu$	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	— 0,032	*Linder* u. *Picton*[2])
Quarz.	1 μ	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	— 0,044	*Whitney* u. *Blake*[3])
Berliner Blau (kolloid gelöst)	unter 100 $\mu\mu$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	— 0,058	»
Gold »	»	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	— 0,058	»
Platin »	»	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	— 0,044	»
Ferrihydroxyd »	»	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	+ 0,044	»
Gold »	»	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	— 0,032	*Burton*[4])
Platin »	»	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	— 0,030	»
Silber »	»	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	— 0,034	»
Wismut »	»	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	+ 0,016	»
Blei »	»	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	+ 0,018	»
Eisen »	»	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$	+ 0,028	»
Silber »	»	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	— 0,048	*Cotton* u. *Mouton*[5])
Öl (emulgiert)	etwa 2 μ	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	— 0,046	*Powis*[6])

Die Abhängigkeit der elektrokinetischen Vorgänge von der Natur und Konzentration der gelösten Stoffe.

Im folgenden soll es sich zunächst stets um einen festen bzw. einen mit Wasser nicht mischbaren flüssigen Stoff handeln, dessen Wandschicht negativ gegen die bewegliche Flüssigkeit geladen ist.

[1]) Loc. cit., S. 327.

[2]) Journ. Chem. Soc. **61**, 161 (1892).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1339 (1904). Es wurde hierbei etwas willkürlich von dem anfänglichen Wert des u ein Betrag abgezogen, der die durch die Schwere bed.ngte Störung berücksichtigt; siehe S. 1365 der erwähnten Abhandlung.

[4]) Loc. cit., S. 331.

[5]) Journ. d. Chim Phys. **4**, 368 (1906).

[6]) Loc. cit., S. 332.

Die Abhängigkeit der elektrokinetischen Vorgänge von der Konzentration und Natur der gelösten Stoffe ist recht verwickelt. Es liegt dies wohl daran, daß gemäß den Betrachtungen auf S. 342 ζ in sehr mannigfacher Weise von der Natur und Konzentration der gelösten Stoffe abhängen kann. In der Fig. 48 ändert sich nicht bloß mit einer Veränderung der Zusammensetzung der Lösung der Potentialverlauf an sich, es ändert sich

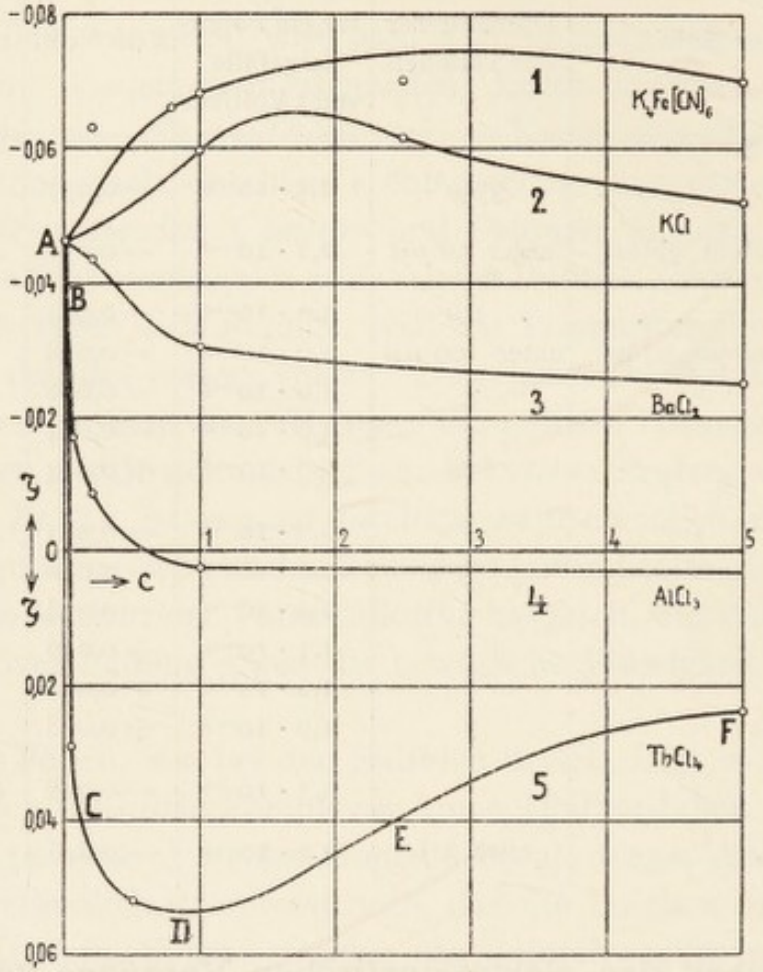


Fig. 49. ζ-c-Kurven für die Grenzfläche Öl-wäßrige Lösung.

auch die Dicke der Doppelschicht, und zwar kann sie sich sowohl vergrößern wie verkleinern, und nicht einmal der Sinn dieser Veränderungen ist ohne weiteres bekannt. Vorläufig soll deshalb nur unterschieden werden zwischen der aufladenden und entladenden Wirkung der gelösten Stoffe. Dabei kann Aufladung bedeuten: Vergrößerung des ζ oder Vergrößerung der Dicke der Doppelschicht, Entladung: Verkleinerung des ζ oder Verkleinerung der Dicke der Doppelschicht. Bei Nichtelektrolyten kann im letzten Fall auch ein dielektrischer Einfluß vorliegen. Wenn also im folgenden alle Veränderungen zunächst auf Veränderungen des ζ bezogen werden, so soll stillschweigend stets mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß sich auch die Dicke der Doppelschicht ändert. Auf die Ad-

sorbierbarkeit der Ionen wird auf Grund der Austauschadsorption geschlossen (vgl. S. 287), was nur mit aller Vorsicht geschehen kann.

Die zuverlässigsten Messungen über den Einfluß der Elektrolyte auf elektrokinetische Vorgänge sind die von *Kruyt*[1]) und *Freundlich* und *Rona*[2]) an Strömungspotentialen mit Glaskapillaren und die von *Powis*[3]) an der Kataphorese von Öltröpfchen in wäßrigen Lösungen und der Elektrosmose von wäßrigen Lösungen gegen Glas, deren Messung sich bei seiner Versuchsanordnung mit der der Kataphorese vereinigen ließ (vgl. S. 334).

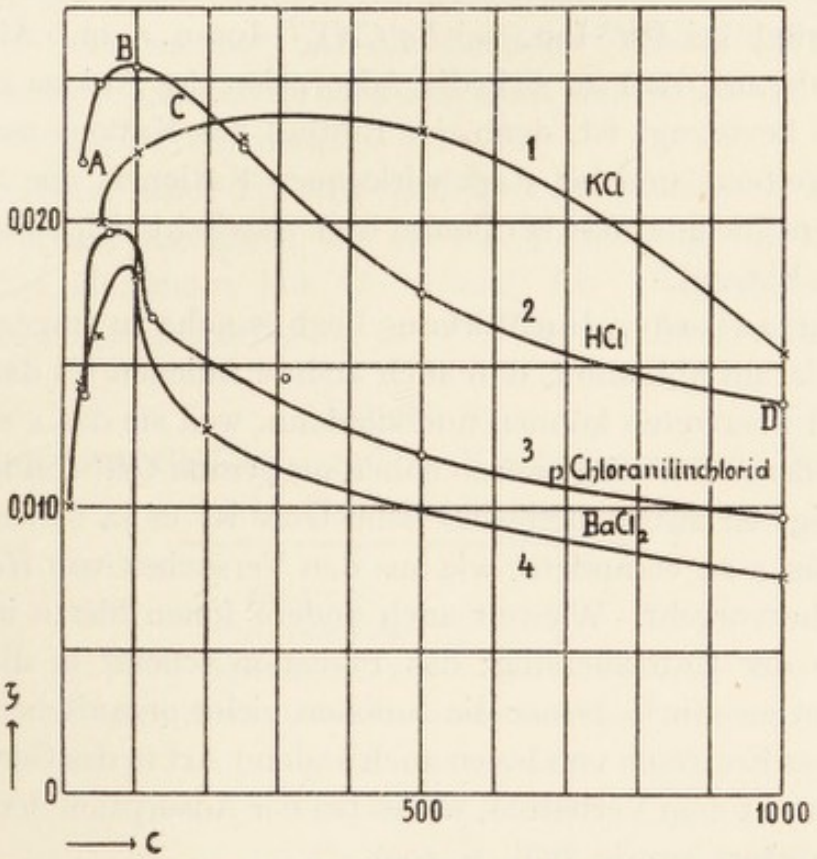


Fig. 50. ζ-c-Kurven für die Grenzfläche Glas-wäßrige Lösung.

Richtig berechnet[4]) stimmen damit die Ergebnisse von *v. Elissafoff*[5]) über die Eo. in Glas- und Quarzkapillaren überein. Die älteren Versuche von *Perrin*[6]) sind als halbquantitativ anzusehen.

Man beobachtet bei Elektrolyten mit einwertigem, anorganischem Kation meist, daß ζ bei wachsender Elektrolytkonzentration zunächst anwächst, ein Maximum erreicht und dann erst stark und regelmäßig abnimmt. Es

[1]) Loc. cit., S. 335.
[2]) Loc. cit., S. 335.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 91 (1915).
[4]) Siehe *Kruyt*, Kolloidzeitschr. **22**, 93 (1918).
[5]) Loc. cit., S. 327.
[6]) Loc. cit., S. 327.

geht dies aus den Fig. 49 und 50 hervor. In Fig. 49 findet man ζ-Werte an der Grenzfläche Öl - Wasser, wie sie sich aus kataphoretischen Versuchen an Öltröpfchen von *Powis* ergeben; als Abszissen sind Konzentrationen, nicht ihre dritten Wurzeln wie bei *Powis* eingetragen, und zwar in Millimolen i. L. In Fig. 50 sind ζ-Werte für die Grenzfläche Glas-Wasser aus Messungen von Strömungspotentialen in Glaskapillaren nach *Kruyt* eingetragen; hier sind die Konzentrationen Mikromole i. L. In beiden Figuren sind die Potentiale in Volt angegeben. Das Maximum hängt von der Adsorbierbarkeit und Wertigkeit des Anions ab, es ist besonders stark und ausgeprägt bei OH'-Ion, bei $Fe(CN)_6''''$-Ion u. a. m. Aber es beruht nicht etwa darauf, daß an sich die Adsorption des Anions gegenüber der des Kations bevorzugt ist, denn der Einfluß des Kations macht sich von vornherein geltend, und bei stark wirksamen Kationen, wie bei den mehrwertigen, verschwindet das Maximum und verwischt sich zu einem Wendepunkt (vgl. Fig. 49).

Bei dieser aufladenden Wirkung liegt es nahe zu fragen, ob es dabei nicht etwa darauf ankommt, daß auch andere Anionen als das träge Anion in die Wand übertreten können und sie dann, weil sie das ε erhöhen, auch das ζ vergrößern. Dies liegt um so näher, als gerade OH'-Ion in besonderem Maße befähigt ist aufzuladen, und beim Glas ist es ja neben dem H'-Ion imstande, das ε zu verändern, wie aus den Versuchen von *Haber* und *Klemensiewicz* hervorgeht. Wieweit auch andere Ionen hierzu imstande sind, bedarf noch der Untersuchung; das Pikration scheint in dieser Hinsicht ausgezeichnet zu sein[1]), ferner die Anionen vieler organischer Sulfosäuren. Ein derartiges Eintreten von Ionen auch anderer Art in das Gerüst der festen Wand entspricht dem Verhalten, wie es bei der Adsorption der radioaktiven Elemente erörtert wurde (vgl. S. 299).

Eine andere Möglichkeit ist, daß dies Maximum gar nicht von einer Veränderung des ζ unmittelbar herrührt, sondern daß sich dabei eine Zunahme der Dicke der Wandschicht geltend macht, Dem scheint aber zu widersprechen, daß sich das Maximum bis zu so großen Elektrolytkonzentrationen ausdehnt, bei denen man eben infolge der großen Konzentration eher eine Verkleinerung der Doppelschichtdicke annehmen möchte.

Wächst die Elektrolytkonzentration weiter, so macht sich nur die entladende Wirkung der Kationen geltend, der Einfluß der Anionen tritt zurück. Bei manchen Kationen führt die Entladung noch bei kleinen Konzentrationen durch den Nullwert des ζ — den isoelektrischen

---

[1]) Siehe *v. Elissafoff*, loc. cit., S. 327.

Punkt — zu einer positiven Aufladung, die bei noch größeren Konzentrationen wieder abnimmt und dem Nullwert von neuem zustrebt. Bei anderen Kationen gelangt man nur zu kleineren negativen Ladungen bzw. zum Nullwert. Fig. 50 läßt erkennen, wieweit sich die starke Adsorbierbarkeit der Kationen bemerkbar macht: Viel stärkere Erniedrigung des Potentials beim $H^{\cdot}$-Ion als beim $K^{\cdot}$-Ion und noch stärkere bei dem organischen Kation des *p*-Chloranilins. Ergänzend können noch die Versuche von *v. Elissafoff* und von *Freundlich* und *Rona* angeführt werden, daß die Kationen der Schwermetalle wie $Ag^{\cdot}$-Ion und $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion stärker erniedrigen als die Leichtmetalle, und daß basische Farbstoffe wie Neufuchsin und Kristallviolett besonders wirksam sind und schon die Kapillare in kleiner Konzentration umladen.

Sehr auffallend sind die sehr großen Unterschiede in der Wirkung verschiedenwertiger Kationen, wie sie Fig. 49 erkennen läßt. Man sieht, wie völlig das Maximum bei $Al^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen verwischt und wie stark die positive Aufladung ist. In der nachfolgenden Tabelle ist

Tabelle 82.
Einfluß von $Th(NO_3)_4$ auf die Elektrosmose von Wasser in Quarzkapillaren.

Elektrolytkonzentration (Mikromol i. L.)	v
0	— 50
0,36	— 27
1,0	— 2
1,9	0
3,8	+ 12

die Wirkung des $Th(NO_3)_4$ bei der Eo. in einer Quarzkapillare nach *v. Elissafoff* angeführt. v ist die in einer bestimmten Zeit eo. übergeführte Flüssigkeitsmenge, und zwar wurde dieser Wert in einem relativen Maße für reines Wasser gleich 50 gesetzt. Das negative bzw. positive Vorzeichen gibt an, ob sich die Flüssigkeit zur Kathode bzw. Anode hinbewegt. Es genügt also die kleine Konzentration von 1,9 Mikromol i. L., um den isoelektrischen Punkt zu erreichen. Eine Konzentration von $^{0,4}/_{1000000}$ Mol i. L., das ist 0,2 mg $Th(NO_3)_4 + 4\,H_2O$ i. L., genügt, um die übergeführte Flüssigkeitsmenge um 50% herabzusetzen. In der zum Versuch benutzten Flüssigkeitsmenge von 0,0024 ccm waren also nur 0,5 Millionstel Milligramm enthalten; die in der Kapillare von Flüssigkeit bedeckte Fläche

betrug rund 2 qcm. Die großen Unterschiede in der Wertigkeit sind bei den Kationen der unedlen Metalle besonders ausgeprägt; bei denen der edlen Metalle wie denen der organischen Basen bedingt die stärkere Adsorption eine größere Erniedrigung der Ladung, als sie die Wertigkeit allein bedingt. Dieser große Unterschied in der Wertigkeit, vereint mit der geringen erforderlichen Konzentration, erlaubt es, mit Hilfe der Eo. die Wertigkeit eines in kleiner Menge vorliegenden Metalls zu bestimmen. Die Zweiwertigkeit des Radiums konnte so bestätigt werden[1]).

Es beruht dieser starke Einfluß der Wertigkeit nicht etwa darauf, daß die Adsorbierbarkeit der Ionen so stark mit ihrer Wertigkeit anwächst. Schon früher ist darauf hingewiesen worden (vgl. S. 274), daß vielfach verschiedenwertige Ionen in äquimolarer Lösung gleich stark adsorbiert werden. Tatsächlich würde dies schon genügen, um den großen Einfluß der Wertigkeit zu erklären. Es wird aus der späteren Erörterung nah verwandter Vorgänge hervorgehen (vgl. S. 579), daß die gleiche Erniedrigung der Ladung durch äquivalente Mengen des Kations bewirkt wird. Da sich die ζ-c-Kurve und die Adsorptionskurve auf Mole beziehen, so werden diejenigen Konzentrationen verschiedenwertiger Kationen die gleiche Erniedrigung der Ladung und damit des ζ[2]) erzeugen, bei denen die adsorbierten Mengen den Wertigkeiten umgekehrt proportional sind. Gehört also bei einem einwertigen Kation zu der molaren Konzentration, die einem bestimmten ζ entspricht, die adsorbierte Menge 1, so ist diese Menge bei einem zweiwertigen Kation = $^1/_2$, bei einem dreiwertigen = $^1/_3$ usw. In Fig. 51 stellen die Kurven I, II und III die ζ-c-Kurven eines ein-, zwei- und dreiwertigen Kations dar. Es sind dann die Konzentrationen eingetragen, die einer gleichen Erniedrigung des ζ entsprechen, indem man eine Parallele zur Abszisse zieht und die Abszissen nimmt, die den Schnittpunkten der Parallele mit den Kurven zugehören. Wenn man diesen Konzentrationen die von einem ein-, zwei- und dreiwertigen Kation adsorbierten Mengen zuordnet, das sind die Werte 1, $^1/_2$ und $^1/_3$, und diese

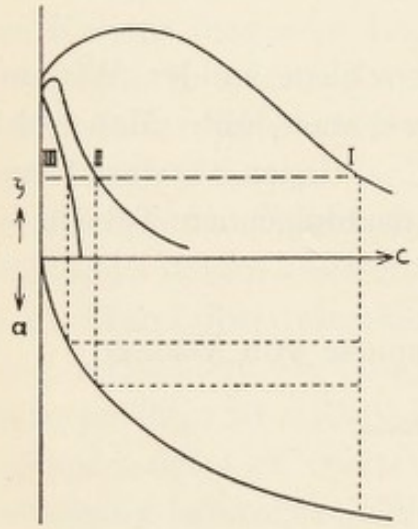


Fig. 51. ζ-c-Kurven und Adsorptionsisotherme.

[1]) *Freundlich* u. *v. Elissafoff*, Physik. Zeitschr. **14**, 1052 (1913).

[2]) Dies gilt nach Gleichung (3), S. 329, nur dann, wenn die Dicke δ der Doppelschicht unverändert bleibt, was bei der diffusen Doppelschicht nicht notwendig der Fall ist.

Werte, wie es in der Fig. 51 geschehen ist, nach unten aufträgt, so erkennt man, wie gut die so erhaltenen Punkte auf einer gewöhnlichen Adsorptionsisotherme liegen. Dies Verhalten beweist demgemäß, daß die Annahme einer annähernd gleich starken Adsorption in äquimolarer Konzentration bei diesen Kationen annähernd erfüllt ist.

In den nachfolgenden Tabellen 83 und 84 sind die Zahlenwerte der Konzentrationen angegeben, die diese gleiche Erniedrigung des ζ bewirken,

Tabelle 83.

Erniedrigung des ζ der Grenzfläche Öl-Wasser durch Kationen verschiedener Wertigkeit.

Elektrolyt	Konzentration (Millimol i. L.), die das ζ von etwa 0,046 Volt, dem Wert für reines Wasser, auf etwa 0,037 Volt erniedrigt.
KCl . .	24
$BaCl_2$.	0,45
$AlCl_3$ . .	0,01
$ThCl_4$.	0,005

Tabelle 84.

Erniedrigung des ζ der Grenzfläche Glas-Wasser durch Kationen verschiedener Wertigkeit.

Elektrolyt	Konzentration (Millimol i. L.), die das ζ von 0,089 Volt, dem Wert für reines Wasser, auf etwa 0,039 Volt erniedrigt.
KCl . .	25
$BaCl_2$.	0,87
$AlCl_3$ . .	0,02
$ThCl_4$.	0,015

und zwar sowohl bei der Kataphorese von Öltröpfchen wie der Elektrosmose gegen Glas nach *Powis*. Die Zahlenfolgen der beiden Tabellen gleichen einander sehr, obwohl es sich doch um zwei Grenzflächen sehr verschiedener Art handelt; ein Zeichen, daß bei der Austauschadsorption, mit der man es hier zu tun hat, die spezifischen Eigenschaften der nicht wäßrigen Phasen und ihr Einfluß auf die Grenzschicht stark zurücktreten, vorausgesetzt, daß der Ladungssinn der Wandschicht der gleiche ist.

Recht ausgesprochen ist der Unterschied zwischen Kationen, die eine glatte Umladung der Wandschicht verursachen, und anderen, die dies

auch bei hohen Konzentrationen nicht tun. Eine Umladung ist nur bei sehr wirksamen Kationen möglich, bei denen noch in kleinen Konzentrationen der isoelektrische Punkt durchschritten wird. Dann ist die Ionenkonzentration noch klein genug, die Dicke der Doppelschicht demgemäß groß genug, um das Auftreten elektrokinetischer Vorgänge auch im Gebiet der positiven Aufladung zu gestatten. Bei dem nochmaligen Umbiegen der ζ-c-Kurve im Fall des $Al\cdot\cdot\cdot$- und $Th\cdot\cdot\cdot\cdot$-Ions in Fig. 49 und dem erneuten Nullwert, der bei höheren, auf der Zeichnung nicht mehr angegebenen Konzentrationen angestrebt wird, macht sich nicht nur die entladende Wirkung des Anions geltend, sondern auch die Verkleinerung der Dicke der Doppelschicht und die gesteigerte Leitfähigkeit, die wiederum das Verschwinden der Elektrokinese bewirken. Man gelangt bei schwach wirksamen Kationen (wie denen der Alkalimetalle u. a.) in diese Ionenkonzentration, noch ehe der Nullwert des ζ und die Umladung hat erreicht werden können. Die Natur des festen Stoffes ist gleichfalls von Einfluß darauf, ob sich die Wandschicht leicht umladen läßt oder nicht. Es sind in erster Linie die amphoteren Stoffe, bei denen dies leicht möglich ist. So kann man nach *Bethe* und *Toropoff*[1]) Gelatine, Eiweißstoffe, Schweinsblase gut mit $H\cdot$-Ion umladen, weniger gut Gips; dies gelang überhaupt nicht bei Kollodium, Kohle und Holz. Besonders schlagend sind einige Versuche von *J. Loeb*[2]). Kollodiummembranen werden von $H\cdot$-Ion und mehrwertigen Kationen, wie $Al\cdot\cdot\cdot$-, $Ce\cdot\cdot\cdot$-, $Th\cdot\cdot\cdot\cdot$-Ion, nicht umgeladen, wohl aber, wenn man die Kollodiummembran mit einer Gelatinelösung oder einer von Eiweißstoffen (Ovalbumin, Casein u. a.) behandelt hat, wobei ein Häutchen von Gelatine bzw. von Eiweißstoffen in der Kollodiummembran zurückbleibt. Nach *Perrin* läßt sich auch $CrCl_3$ als Diaphragmenstoff gut umladen.

Die ζ-c-Kurve verläuft so wenig einfach, daß es nicht angebracht erscheint, sie jetzt schon mathematisch ausdrücken zu wollen. Da es aber bisweilen erwünscht ist, die erniedrigende Wirkung einer gegebenen Elektrolytkonzentration berechnen zu können, sei angegeben, daß der sinkende Teil der Kurve — etwa die Strecke CD in Kurve 2, Fig. 50 — sich meist genügend durch eine Gleichung

$$\zeta = k\, ln \frac{\gamma}{c} \qquad (1)$$

wiedergeben läßt, in der k und γ Konstanten sind und c die Elektrolytkonzentration ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 597 (1915).

[2]) Journ. of Gen. Physiol. **2**, 255, 659 (1920).

Erfahrungen an positiv geladenen Wandschichten sind weit weniger zahlreich. Es ist aber nach einigen wenigen Versuchsreihen im Verein mit späteren Erfahrungen (vgl. S. 576) völlig sicher, daß sie sich durchaus symmetrisch verhalten. Namentlich weiß man, daß die erniedrigende Wirkung und Umladung in der gleichen Weise von der Adsorbierbarkeit und Wertigkeit der Anionen abhängt. Ferri- und Ferrocyanion sind demgemäß besonders wirksam. Dieser Wertigkeitseinfluß hatte sich früher[1]) an den Eo.-Versuchen *Perrins* abschätzen lassen. Messungen von *Burton*[2]) gestatten genauere Angaben. Er hat die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Teilchen eines positiven Kupfer- (richtiger Kupferoxyd-) Sols mit einem makroskopischen Verfahren bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle finden sich die Konzentrationen angeführt, durch die die Geschwindigkeit um 20% herabgesetzt wird (in der Regel von $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm/sec. für 1 Volt/cm im reinen Sol auf $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ cm/sec. im elektrolythaltigen).

Tabelle 85.

Erniedrigung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit von Teilchen eines positiven Kupfersols durch Anionen verschiedener Wertigkeit. $t = 18°$.

Elektrolyt	Konzentration (Millimol i. L.), die die Wanderungsgeschwindigkeit um 20% herabsetzt.
KCl . .	115
K_2SO_4 .	49
$K_3Fe(CN)_6$	2,2

Aus den Messungen *Burtons* geht auch hervor, daß gleichwertige Anionen ähnlichen Charakters in äquimolarer Lösung etwa gleich stark erniedrigend wirken, ferner daß die ζ-c-Kurve mit einem Maximum beginnt. Ob und in welcher Weise das Maximum von der Natur des Kations abhängt, wurde noch nicht untersucht.

Eine durch Kationen positiv aufgeladene Wandschicht verhält sich durchaus so wie eine von vornherein positiv aufgeladene; es ist demgemäß zu erwarten, daß der Abfall $D\,E$ auf der Kurve 5, Fig. 49, S. 350 bei den $Th\cdots$-Ionen positiv geladener Öltröpfchen stark von der Adsorbierbarkeit und Wertigkeit der Anionen beeinflußt wird.

[1]) Siehe *Freundlich*, Kapillarchemie, 1. Aufl., 1909, S. 238.

[2]) Phil. Mag. (6), **17**, 583 (1909).

Bei der Messung der Elektrosmose und der Strömungspotentiale, bei der man aus der Kapillare die untersuchte Elektrolytlösung entfernen und mit Wasser nachspülen kann, hängt es stark von der Natur des benutzten Elektrolyten ab, wie leicht man das ursprüngliche Potential der Wand gegen reines Wasser wieder erreicht[1]). So gelingt es bei Salzen mit einwertigen anorganischen Kationen in Glas- und Quarzkapillaren durch bloßes mehrmaliges Ausspülen mit kaltem Wasser, den Wasserwert wieder zu erzielen. Zunehmend schwerer ist es, wenn man es mit höherwertigen und stark adsorbierbaren Kationen zu tun hat, so daß man bei solchen Elektrolyten von $Th(NO_3)_4$ oder Kristallviolett selbst durch langes Waschen mit heißem Wasser den ursprünglichen Wert nicht erreicht, sondern erst nach Behandeln mit Salpetersäure und darauffolgendem Ausspülen mit Wasser. Dies hängt damit zusammen, daß bei diesen stark wirkenden Kationen die Konzentration so klein ist, daß das Kation so gut wie vollständig aus der Lösung entfernt wird; die oben (S. 353) erwähnte Menge von $Th\cdot\cdot\cdot$-Ion ist so klein, daß sie nach den bei anderen Adsorptionsversuchen gewonnenen Erfahrungen (vgl. S. 317) sehr wohl vollständig von der Fläche der Kapillare hat aufgenommen werden können. Und es ist bekannt, wie schwer ein Auswaschen möglich ist, wenn eine Lösung durch Adsorption so gut wie ganz erschöpft ist (vgl. S. 261). Dagegen ist es bei den schwach wirkenden, in verhältnismäßig großen Konzentrationen angewandten Kationen, bei denen nur eine verhältnismäßig kleine Menge von der Kapillarenwand aufgenommen wird, leicht, durch Auswaschen in ein Konzentrationsgebiet zu gelangen, dem eine verschwindend kleine, nicht mehr wirksame adsorbierte Menge entspricht.

Was den Einfluß von Nichtelektrolyten betrifft, so sind bisher namentlich kapillaraktive Stoffe untersucht worden, und zwar hat *Grumbach*[2]) den Einfluß von Alkoholen und Phenol auf die Strömungspotentiale einer millimolaren KCl-Lösung in Glaskapillaren verfolgt. Sie sind zurzeit nach verschiedener Richtung hin schwer zu verstehen. *Grumbach* benutzt zur Darstellung der Ergebnisse die *Helmholtzsche* Formel, berücksichtigt also die Dielektrizitätskonstante nicht. Nach den Betrachtungen auf S. 343 ist dies nicht mehr zulässig. Man könnte aber daran denken, daß der Einfluß der Dielektrizitätskonstante wegfällt, weil sie sich in den verhältnismäßig verdünnten alkoholischen Lösungen nicht merklich von der

[1]) Siehe die Messungen von *v. Elissafoff*, loc. cit., S. 327, denen Erfahrungen von *Freundlich* und *Rona* entsprechen.

[2]) Ann. d. chim. et d. phys. (8) **24**, 433 (1911); Journ. d. phys. **2**, 283, 385 (1912).

in rein wäßriger Lösung unterscheidet. Dies erscheint jedoch gleichfalls fraglich, denn sollte es auf die Adsorption des organischen Stoffes ankommen, so werden die Konzentrationen in der Grenzschicht viel größer und die Veränderung der Dielektrizitätskonstante möglicherweise zu erheblich, als daß man sie vernachlässigen könnte. *Grumbach* nimmt einen starken Einfluß der Adsorption an, wofür namentlich eine merkliche Veränderung des Einflusses der Alkohole beim Aufsteigen in der homologen Reihe spricht. Es ist allerdings zu bedenken (vgl. S. 285), daß bei Silikaten, die ausgesprochen austauschend adsorbieren, die Adsorption von Nichtelektrolyten oft sehr gering ist, und daß dies wahrscheinlich auch für Glas gilt. Jedenfalls ist hier die Annahme einer Adsorption nicht so selbstverständlich, daß sie nicht quantitativ geprüft werden müßte. Zurzeit ist die Frage nach dem Einfluß der Nichtelektrolyte auf die elektrokinetischen Vorgänge der Untersuchung und Aufklärung noch recht bedürftig.

Konzentrationsänderungen bei der Elektrosmose.

Die Mannigfaltigkeit der elektrokinetischen Erscheinungen ist mit den bisher geschilderten Vorgängen noch nicht erschöpft. Es wird bei der diffusen Doppelschicht angenommen, daß die Ladung der beweglichen Flüssigkeitsschicht auf einem Überschuß der einen Ionenart beruht, und daß die Belegungen der Doppelschicht ζ gegeneinander frei wie Ionen verschiebbar sind. Da nun alle in Lösungen enthaltenen Ionen an dem Aufbau der Grenzschicht beteiligt sind, nicht bevorzugt die Ionen des Elektrolyten, der in der größten Konzentration in der Lösung vorhanden ist, so kann erwartet werden, daß Konzentrationsänderungen der in der Lösung anwesenden Ionen auf beiden Seiten des Diaphragmas stattfinden, die in gesetzmäßiger Weise mit der übergeführten Flüssigkeitsmenge zusammenhängen, und daß die entsprechenden Gegenvorgänge bei den Strömungspotentialen usw. auftreten. *Hittorf*[1]) hat zuerst derartige Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse durch Diaphragmen beschrieben. *Bethe* und *Toropoff*[2]) haben sie weitgehend aufgeklärt.

Die Erscheinung stellt sich folgendermaßen dar: Man habe ein Diaphragma, etwa aus Kollodium oder Schweinsblase, in einer neutralen, verdünnten *NaCl*-Lösung und rufe durch Elektroden, die auf den beiden Seiten der Membran liegen, eine Elektrosmose hervor. Die Wandschicht dieser Membran ist von vornherein negativ geladen. Dann beobachtet

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 9, 613 (1901); dann auch *Cybulski* u. *Dunin-Borkowski*, Anzeig. d. Akad. d. Wiss., Krakau, 1909, S. 660.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 688 (1914); **89**, 597 (1915).

man auf der dem +-Pol zugekehrten Seite der Membran nach kurzer Zeit das Auftreten einer alkalischen Reaktion; ein Indikator — etwa Rosolsäure — schlägt dicht an der Membran in Rot um. Liegt die Fläche der Membran in einer senkrechten Ebene, so sieht man von oben unmittelbar an der Membran eine scharfe rote Linie auftreten. Zusammen mit dieser Änderung der Reaktion geht eine Abnahme der Konzentration des Elektrolyten. Auf der Minusseite der Membran tritt umgekehrt eine saure Reaktion und Konzentrationszunahme ein.

Folgende, von *Bethe* und *Toropoff* entwickelte Erklärung hat bisher alle Beobachtungen gedeckt. Die Wandschicht ist negativ geladen, das Wasser bewegt sich zum negativen Pol; richtiger gesagt, in der beweglichen Flüssigkeitsschicht sind als bewegliche Belegung der Doppelschicht Kationen im Überschuß vorhanden, die zum negativen Pol wandern und Wasser mitnehmen, zum Teil auch solches, das als ihr Hydratationswasser an sie gebunden ist.

Wie eben gesagt, werden alle in der Lösung vorhandenen Ionen, Kationen wie Anionen, den Wert des Potentialsprunges ζ mit bedingen. Es wird also auch das im Wasser stets vorhandene H'-Ion an der Ausbildung der Doppelschicht beteiligt sein und wird sich als Kation in der beweglichen Schicht befinden. In der negativen Wandschicht sind umgekehrt alle in Frage kommenden Anionen, nicht nur das Anion des Elektrolyten und das träge Anion des Wandmaterials, sondern auch OH'-Ion. Da in den engen Poren des Diaphragmas ein erheblicher Teil des elektrischen Stromes durch die festhaftende Flüssigkeitshaut geht, werden sich die Anionen eben wegen ihres festen Haftens weniger an der Überführung des Stromes beteiligen; sie werden sich so verhalten, als hätten sie eine kleinere Überführungszahl, während die nicht gebundenen Kationen, die erheblicher an der Überführung des Stromes beteiligt sind, sich benehmen, als hätten sie eine größere Überführungszahl. Obwohl also der Strom auch im Diaphragma durch eine wäßrige Lösung hindurchgeht, so beträgt sich die in ihm enthaltene Lösung anders, als wenn sie in größerer Masse vorhanden wäre; man kann demgemäß die Flüssigkeit im Diaphragma als ein zweites Lösungsmittel betrachten, in dem die Überführungszahlen von denen in einer gewöhnlichen wäßrigen Lösung verschieden sind, und gelangt dann, wie *Nernst* und *Riesenfeld*[1]) gezeigt haben, zum Ergebnis, daß notwendig an Grenzflächen des Diaphragmas Verschiebungen der Konzentration aller in Frage kommenden Ionen auftreten. Das Diaphragma ist aber insofern von einem solchen Lösungsmittel verschieden, als die Über-

[1]) Ann. d. Physik (4), 8, 600 (1902).

führungszahlen der Ionen nicht eindeutig durch die Natur des Lösungsmittels gegeben sind, sondern stark von der Natur der anderen anwesenden Ionen, der Ladung der Wand usw. abhängen.

Es sei m das Produkt aus der Überführungszahl des Kations $K^{\cdot}$ des Elektrolyten und seiner Konzentration, dividiert durch die Summe dieser Produkte für alle in Frage kommenden Ionen, n die gleiche Zahl für das $H^{\cdot}$-Ion, a für das Anion A' des Elektrolyten und b für das OH'-Ion und die Größen m_1, n_1, a_1 und b_1 die gleichen Zahlen für diese Ionen im Diaphragma. Wie bei den Überführungszahlen muß

$$m + n + a + b = m_1 + n_1 + a_1 + b_1 = 1 \qquad (1)$$

sein.

Geht nun ein $F = 96\,540$ Coulomb mit dem Strom durch das Diaphragma hindurch, so hat man an der dem positiven Pol zugekehrten Seite folgende Veränderungen:

Freie Flüssigkeit		Diaphragma	
+ Pol	$+ m K^{\cdot} \longrightarrow$	$\longrightarrow - m_1 K^{\cdot}$	$\cdots\cdots -$ Pol
	$+ n H^{\cdot} \longrightarrow$	$\longrightarrow - n_1 H^{\cdot}$	
	$- a A' \longleftarrow$	$\longleftarrow + a_1 A'$	
	$- b OH' \longleftarrow$	$\longleftarrow + b_1 OH'$	

Als Bilanz B für die Grenzstelle des Diaphragmas an der Plusseite (dem senkrechten Strich) ergibt sich

$$B_+ = (m - m_1) K' + (n - n_1) H^{\cdot} + (a_1 - a) A' + (b_1 - b) OH' . \qquad (2)$$

Vereinigt man zu Molekülen, so findet sich

$$\left.\begin{aligned} B_+ &= (a_1 - a) KA + (n - n_1) H_2O \\ &+ [(m - m_1) - (a_1 - a)] K^{\cdot} + [(b_1 - b) - (n - n_1)] OH' . \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Nun ist nach (1)

$$(m - m_1) - (a_1 - a) = (b_1 - b) - (n - n_1)$$

also

$$B_+ = (a_1 - a) KA + (n - n_1) H_2O + [(b_1 - b) - (n - n_1)] KOH . \qquad (4)$$

Im betrachteten Grenzfall kann man a_1 und $b_1 = 0$, m_1 und $n_1 = 1$ setzen, ferner sind n und b in neutraler Lösung klein, folglich

$$B_+ = - aKA - (n_1 - n) H_2O + (n_1 - n - b) KOH , \qquad (5)$$

das heißt: Abnahme der Elektrolytkonzentration, Zunahme der OH'-Ionkonzentration und Wanderung des Wassers zum negativen Pol.

Hier berücksichtigen *Bethe* und *Toropoff* mit Recht einen Umstand, der bisher vernachlässigt worden ist, nämlich die Hydratation der Ionen, wie gerade schon kurz bemerkt wurde. Die eben angestellte Betrachtung

gilt nur, wenn die Hydratation beider Ionen sehr gering oder bei Anion und Kation gleich groß ist. Würde aber die Hydratation des Anions die des Kations in der freien Lösung weit überwiegen, so könnte sich der Wanderungssinn des Wassers umkehren.

In entsprechender Weise ergibt sich, daß an der Minusseite Zunahme der Elektrolytkonzentration und Säurebildung eintreten.

Betrachtet man den umgekehrten Fall, daß die Anionen beweglich sind, und die Kationen festgehalten werden, so leitet sich in der gleichen Weise ab, daß jetzt an der Plusseite Zunahme der Neutralsalzkonzentration und Säurebildung statthaben.

Dies alles stimmte mit der Erfahrung überein. Bei Gelatinediaphragmen wurde auch der letzterwähnte Fall verwirklicht, wenn man die Wandschicht durch mehrwertige Kationen positiv aufgeladen hatte.

Um die Erscheinung quantitativ zu fassen, benutzen *Bethe* und *Toropoff* die nicht recht eindeutig gekennzeichnete Störungszeit, d. h. die Zeit, innerhalb der bei gegebenen elektrischen Bedingungen ein bestimmter Umschlag des Indikators beobachtet wurde. Ihre Messungen ergaben jedenfalls, daß sie von der Länge des Diaphragmas unabhängig ist, und daß ihre Temperaturabhängigkeit mit der des Zähigkeitskoeffizienten und mit der der Dissoziationskonstanten des Wassers zusammenhängt, wie sich für diesen Fall aus der Theorie der Eo. (vgl. S. 337) ableiten läßt.

Besser gekennzeichnet ist die auf die Einheit der durchgegangenen Elektrizitätsmenge bezogene Konzentrationsänderung des Anions, die in der Weise erhalten wurde, daß man in zwei Kammern beiderseits der Membran nach einer bestimmten Zeit die Änderung der Anionenkonzentration analytisch bestimmte. Verändert man die Zusammensetzung der Lösung, so lassen sich Ionenkonzentrationen finden, bei denen keine Konzentrationsänderung beobachtet wird. Dieser Indifferenzpunkt ist nach *Bethe* wohl der wahre isoelektrische Punkt, bei dem die bewegliche Belegung nicht verschoben wird, ζ also null sein muß. Er liegt dicht bei dem Punkt, in dem die eo. übergeführte Flüssigkeitsmenge null ist; dort hat man nach Gleichung (5), S. 329 den isoelektrischen Punkt bisher angenommen. Daß beide nicht streng aufeinander fallen, beruht, wie *Bethe* wohl mit Recht vermutet, darauf, daß, wie eben bemerkt, neben der eo. Wanderung stets die Wasserbewegung zu berücksichtigen ist, die durch die verschieden starke Hydratation der Ionen bedingt wird.

Bei Wandschichten, die sich leicht durch $H^{\cdot}$-Ion oder durch mehrwertige Ionen umladen lassen, wie solchen von chromierter Gelatine u. a. m. kann man auf diese Weise gut die Abhängigkeit des isoelektrischen Punktes von der Natur und Konzentration verschiedener Ionen verfolgen. Fig. 52

gibt einige Beispiele für chromierte Gelatine: Als Abszisse ist die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ($H^{\cdot}$) aufgetragen, als Ordinate die Zu- oder Abnahme der Anionkonzentration Δ (in einem relativen Maß) an der Seite der Membran, die dem Minuspol zugekehrt ist. Die Lösungen wurden so bereitet, daß z. B. die neutrale Lösung 0,01-molar bezüglich $NaCl$ war; in der sauren Lösung wurde ein Teil des $NaCl$ durch die äquivalente Menge HCl ersetzt, in der alkalischen durch eine äquivalente Menge $NaOH$. Bei anorganischen Neutralsalzen wie KCl und $NaCl$ liegt der isoelektrische Punkt ziemlich stark schon im sauren Gebiet, es gehört eine merkbare Säurekonzentration dazu, um die Wandschicht umzuladen; sonst liegen

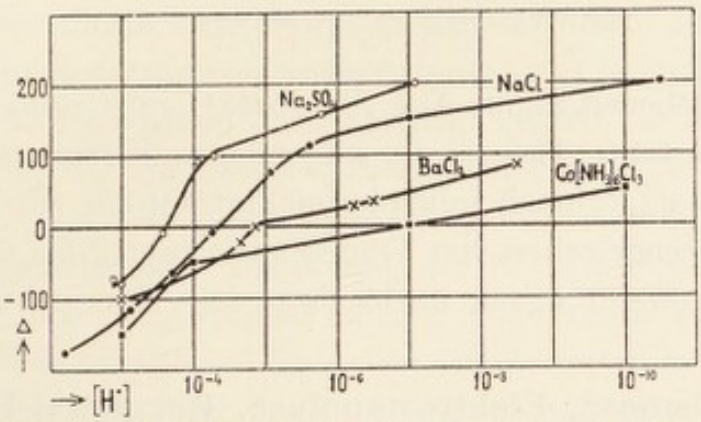


Fig. 52. Elektrosmotische Überführung von Anionen durch eine Membran hindurch bei verschiedener $H^{\cdot}$-Konzentration.

die Kurven für die beiden Salze ziemlich dicht aufeinander, was durchaus der Adsorption dieser Elektrolyte und ihrem sonstigen Verhalten bei elektrokinetischen Vorgängen entspricht. Mehrwertige Kationen laden positiv auf, der isoelektrische Punkt wird demgemäß schon bei kleineren $H^{\cdot}$-Ionkonzentrationen erreicht, wie die Kurven für $BaCl_2$ und $Co(NH_3)_6\,Cl_3$ erkennen lassen. Umgekehrt verschieben mehrwertige und stark adsorbierbare Anionen den isoelektrischen Punkt nach der sauren Seite hin, weil sie selbst die Wandschicht negativ aufzuladen bestrebt sind. Es äußert sich in dieser Verschiebung das von der Wertigkeit und Adsorbierbarkeit der Anionen abhängende Aufladungsmaximum in der ζ-c-Kurve (vgl. S. 352). Die nachfolgende Tabelle läßt erkennen, wie groß diese Verschiebung des isoelektrischen Punktes zahlenmäßig ist.

Die Konzentrationsänderung ist nur stark in verdünnten Elektrolytlösungen, denn nur dort ist der Bruchteil an Ionen groß, die, in der Wandschicht festgehalten, die eine kleine relative Beweglichkeit haben.

Es ist nicht zu bezweifeln, daß diese Erscheinungen für biologische Vorgänge überaus wichtig sind: stets hat man es dort mit Strömen durch Membranen zu tun, stets mit der Möglichkeit einer Neutralitätsstörung in

Tabelle 86.
Isoelektrischer Punkt von chromierter Gelatine in Lösungen verschiedener Elektrolyte.

Elektrolyt	$H^{\cdot}$-Ionenkonzentration im isoelektrischen Punkt
Na_2SO_4 . .	$10^{-3,6}$
$Na_2C_2O_4$ . .	10^{-4}
$NaCl$ . . .	$10^{-4,3}$
KCl . . .	$10^{-4,3}$
$BaCl_2$ . . .	$10^{-4,8}$
$Co(NH_3)_6Cl_3$	$10^{-7,0}$

dem eben beschriebenen Sinne. Die von *Bethe*[1]) auf Grund dieser Neutralitätsstörung aufgestellte Theorie der allgemeinen Erregungsvorgänge kann deshalb durchaus als wahrscheinlich betrachtet werden. Er konnte übrigens unmittelbar an Stengelzellen von Tradescantia myrtifolia die Neutralitätsstörung beim Stromdurchgang nachweisen.

Abnorme Osmose, Elektrostenolyse, Becquerel-Phänomen.

Eine ganze Reihe von Vorgängen an Kapillaren und Membranen lassen sich auf elektrokinetische Erscheinungen zurückführen oder sind mit ihnen verknüpft.

Es kann als sicher gelten, daß die osmotischen Erscheinungen in verdünnten Elektrolytlösungen weitgehend auf elektrosmotische Einflüsse zurück zu führen sind. Die sogenannten negativen oder abnormen Osmosen[2]) waren es vor allem, die zu dieser Auffassung drängten. Der Erfolg, mit dem man bei halbdurchlässigen Membranen und bei Lösungen wie denen der Zucker u. a. die Theorie des osmotischen Druckes hatte anwenden können, hat die Tatsache in den Hintergrund treten lassen, daß man bei nicht halbdurchlässigen Membranen, wie Tonplatten, Kollodiumwänden, Schweinsblase, Pergamentpapier u. a., und bei Elektrolyt-

[1]) Pflüg. Archiv **163**, 147 (1916).

[2]) Sie wurden von *Th. Graham* [Phil. Trans. Roy. Soc. London **144**, 177 (1854)] zuerst untersucht, nachdem schon *Dutrochet* [Ann. d. chim. et d. phys. **60**, 337 (1835)] die Erscheinung beschrieben hatte. Von neuen Untersuchungen siehe u. a. *Girard* [Compt. rend. **146**, 927 (1908); **148**, 1047, 1186 (1909); **150**, 1446 (1910); **153**, 401 (1911); **159**, 99 (1914); *Bartell* [Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 646 (1914)]; *Bartell* u. *Hocker*, ebendort **38**, 1029, 1036 (1916); Frl. *Hamburger*, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 385 (1918).

lösungen einem Verhalten begegnet, das sich durchaus nicht auf Grund des osmotischen Druckes ohne weiteres deuten läßt. Am auffallendsten ist die sogenannte negative Osmose, d. h. es tritt nicht Wasser aus der verdünnten Lösung oder aus dem Raum, der nur reines Wasser enthält, in die konzentrierte Lösung über, sondern umgekehrt Flüssigkeit aus der konzentrierteren Lösung in die verdünntere Lösung bzw. ins reine Wasser. Vielfach, schon von *Th. Graham*, wurde der Gedanke geäußert, daß es sich dabei um eine elektrosmotische Überführung von Flüssigkeit handeln könne. An Stelle des von außen angelegten Potentialgefälles sollte dann das Membranpotential wirksam sein, das Potentialgefälle also, dessen Belegungen auf den beiden Flächen der Membran liegen; Voraussetzung für das Bestehen dieses Membranpotentials ist, daß die Membran zwei Lösungen verschiedener Konzentration trennt, was ja auch die notwendige Vorbedingung für die Osmose ist. Allerdings genügt ein solches Membranpotential allein nicht, um eine eo. Überführung der Flüssigkeit verständlich zu machen. Es muß auch ein elektrischer Strom fließen. Dies ist aber nicht ausgeschlossen. Die Masse, aus der die Porenwand der Membran besteht, ist meist kein völliger Isolator, sondern bei vielen Membranen, wie denen aus Schweinsblase, Kollodium, Gelatine u. a. m., selbst etwas leitend. Es können sich also Lokalströme ausbilden, die in der einen Richtung durch die Poren der Membran, in der anderen durch die Wand fließen, und diese Lokalströme können eine eo. Überführung der Flüssigkeit bewirken[1]).

Während die bisher genannten Forscher nur die grundsätzliche Möglichkeit zeigten, die osmotischen Vorgänge bei Elektrolytlösungen elektrosmotisch zu erklären, gelang es *J. Loeb*, den erwarteten Zusammenhang durch Versuche zu beweisen[2]). Er verfolgte einmal das osmotische Verhalten der genannten Lösungen. Als Membranen dienten sackartig geformte Kollodiumhäute. Diese wurden entweder ohne weitere Vorbehandlung verwendet; meist wurden sie mit einer Gelatinelösung (oder der Lösung eines Eiweißstoffes) ausgespült und dann mit Wasser nachgewaschen, wobei eine Gelatine- oder Eiweißhaut im Kollodium zurückblieb. In den Kollodiumsack wurde die Elektrolytlösung gefüllt, so daß sie noch in einem Steigrohr emporstieg, das in die Lösung hineinragte. Der Sack wurde schließlich in ein reines Wasser enthaltendes Becherglas getaucht. Meist drang das Wasser in die Lösung hinein, die Flüssigkeit stieg im Steigrohr empor, die Osmose war positiv; seltener überwog das Heraus-

[1]) *Freundlich*, Kolloidzeitschr. **18**, 11 (1916).

[2]) Journ. of Gen. Physiol. **1**, 717 (1919); **2**, 173 (1919); **2**, 255, 387, 563, 577, 659, 673 (1920).

dringen der Flüssigkeit aus dem Sack, die negative Osmose, was sich in einem Sinken der Flüssigkeit im Steigrohr äußerte. Die nach einer bestimmten Zeit gemessene Steighöhe diente als Maß der osmotischen Wirkung.

Die Alkalisalze mit einwertigem, anorganischem Anion, wie *NaCl*, *KCl* usw., ergaben zunächst ein Ansteigen der positiven Osmose bei kleinen Gehalten mit wachsender Konzentration bis zu einem Maximum bei einer Konzentration von etwa 4 Millimol i. L., dann ein Sinken der Osmose mit wachsender Konzentration und ein erneutes Ansteigen von etwa 60 Millimol i. L. an. Das bei kleinen Konzentrationen auftretende Maximum

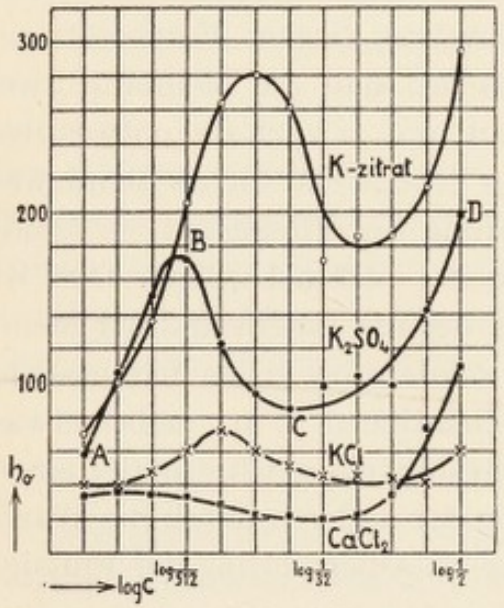


Fig. 53a. Osmotische Flüssigkeitsüberführung in verschiedenen Salzlösungen.

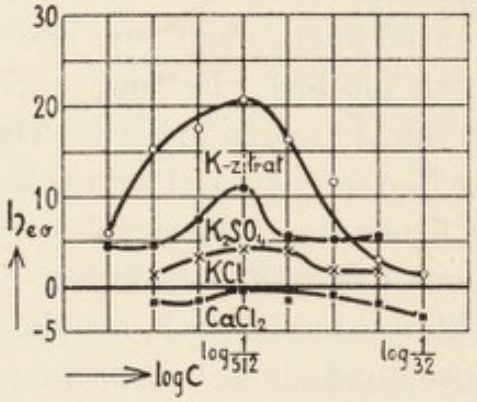


Fig. 53b. Elektrosmotische Flüssigkeitsüberführung in verschiedenen Salzlösungen.

nimmt an Steilheit ausgesprochen zu, wenn man (bei einwertigem Kation) zu höherwertigen Anionen (Sulfation, Zitration u. a.) übergeht (siehe Fig. 53 *a*). Es entspricht dies völlig dem anfänglichen Maximum in der ζ-*c*-Kurve, wie aus einem Vergleich von Fig. 53 *a* und 53 *b* hervorgeht. In Fig. 53 *a* sind die Logarithmen der Konzentrationen den osmotischen Steighöhen h_0 zugeordnet, in Fig. 53 *b* der gleichen Funktion der Konzentration die elektrosmotisch übergeführten Flüssigkeitsmengen und zwar umspülte natürlich bei den eo. Versuchen die gleiche Lösung die Membran von innen wie von außen.

Man möchte hieraus mit *J. Loeb* folgern, daß bei niedrigen Konzentrationen tatsächlich die eo. Überführung überwiegend in Frage kommt; erst der spätere Anstieg von 60 Millimol i. L. an in einem Konzentrationsgebiet, in dem die Eo. zurücktritt, ist als die gewöhnliche, auf den osmotischen Druck zurückzuführende Osmose anzusehen. Das Maximum, das zustande kommt, beruht auf der durch das Anion bedingten, auf dem ζ-Potential

beruhenden, negativen Aufladung der Kapillarenwand. Die von außen wirkende E. M. K., das Membranpotential $\mathfrak{E}_M$, wirkt immer im gleichen Sinne, innen, der Elektrolytlösung zu, ist die Wand negativ, außen, dem reinen Wasser zu, positiv: das positiv geladene Wasser wird also von außen nach innen befördert (siehe Fig. 54). In dieser Figur soll P eine Pore in der — eng gestrichelten — Membranwand darstellen, die sich zwischen Lösungsmittel und Lösung befindet.

Vergleicht man Elektrolyte mit einwertigem Anion und mehrwertigen Kationen, so findet man bei Membranen aus reinem Kollodium bei nie-

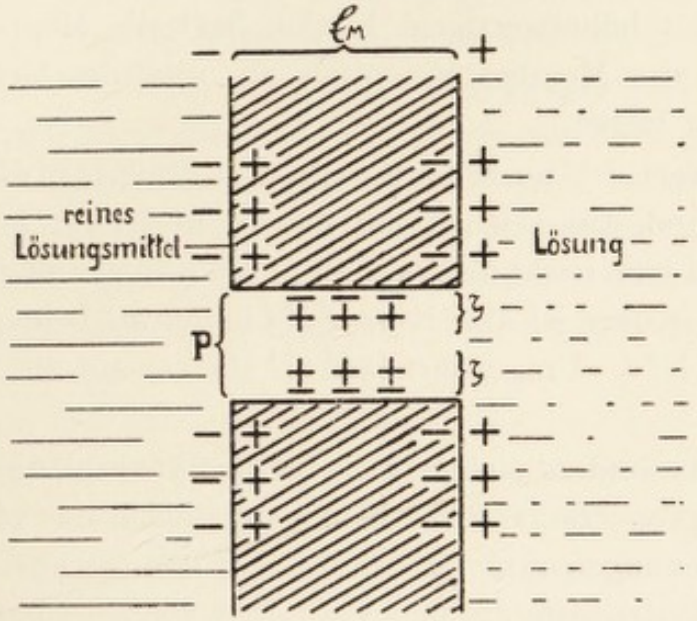


Fig. 54.

drigen Konzentrationen eine nur unbedeutende Osmose; erst bei höheren Konzentrationen, bei denen die gewöhnliche Osmose einsetzt, beobachtet man ein starkes Ansteigen. Bei Membranen dagegen, die mit Gelatine u. a. vorbehandelt worden sind, die sich also leicht umladen ließen, trat bei drei- und vierwertigem Kation schon bei niedrigen Konzentrationen eine starke Osmose ein. Ein Vergleich mit der Eo. ergab, daß bei reinen Kollodiummembranen die übergeführte Flüssigkeitsmenge gering war, während bei gelatinehaltigen die Wand der Membranporen umgeladen war, die Flüssigkeit also zum positiven Pol wanderte. Die reine Osmose bei mehrwertigen Kationen würde sich also demgemäß so erklären: Die Membrankapillarenwand ist umgeladen, die Flüssigkeit also negativ. Sie bewegt sich im Sinne einer positiven Osmose von außen nach innen, weil auch das Membranpotential $\mathfrak{E}_M$ das entgegengesetzte Vorzeichen hat. Die der Elektrolytlösung zugekehrte Seite ist positiv, die dem Wasser zugewandte negativ.

Auch eine negative Osmose konnte *J. Loeb* nachweisen[1]), namentlich bei gelatinehaltigen Membranen in verdünnten Säurelösungen und in Lösungen von Alkalien mit zweiwertigem Kation, und zwar entsprach sie dem absteigenden Ast *B C* in der Fig. 53 *a*, d. h. also die Osmose sinkt mit der Konzentration so stark, daß sie negativ wird. Man wird dies damit deuten können, daß etwa die Membrankapillarenwand umgeladen ist, während das Membranpotential $\mathfrak{E}_M$ noch das ursprüngliche Vorzeichen hat: Die Flüssigkeit ist negativ geladen; aber die der Elektrolytlösung zugewandte Membranwand ist negativ, die dem Wasser zugewandte positiv: die Flüssigkeit bewegt sich also von innen nach außen. Sowohl bei den Säuren wie bei den Alkalien mit höherwertigem Kation liegt die Möglichkeit nahe, daß die Vorzeichen des Membranpotentials $\mathfrak{E}_M$ und des elektrokinetischen ζ in diesem Sinne liegen.

Bemerkenswert ist noch, daß sich unverkennbar die lyotrope Folge der Kationen und Anionen geltend macht, und zwar in dem Sinne, daß *Li* weniger entladend wirkt als *Na*, und dieses weniger als *K*. Das Maximum in der $h_0 - \sqrt[3]{c}$-Kurve ist also beim *LiCl* höher als beim *NaCl*, bei diesem höher als beim *KCl*. Umgekehrt lädt *Cl* stärker auf als *Br*, dieses stärker als *J*[2]).

J. Loeb wies besonders nach, daß die Elektrolyte in all diesen verschiedenen Fällen einfach proportional ihrer Konzentration in das reine Wasser übertreten; Verschiebungen ihrer Konzentration können also nicht die Schuld an dem verwickelten osmotischen Verhalten tragen, sondern eben nur die Ladung der Flüssigkeit und der Membran. Ebensowenig konnte der Unterschied im Benehmen der reinen Kollodiummembran und der gelatinehaltigen auf Unterschiede in der Durchlässigkeit zurückgeführt werden; diese erwies sich als so gut wie unverändert.

Noch am wenigsten geklärt ist das Verhalten des Membranpotentials $\mathfrak{E}_M$ und die Frage, wie es mit dem ζ bzw. dem ε zusammenhängt[3]). Jedenfalls wird man damit zu rechnen haben, daß, wie bei den besprochenen Versuchen von *Bethe* und *Toropoff*, durch die Eo. eine Verschiebung der Ionenkonzentration auf beiden Seiten der Membran statthaben wird, und daß dieser Umstand das Membranpotential beeinflussen wird; man hat eine

---

[1]) Journ. of Gen. Physiol. **2**, 190 u. folg. (1919).

[2]) *J. Loeb*, Journ. of Gen. Physiol. **2**, 673 (1920).

[3]) Nach *Beutner* [Journ. Phys. Chem. **17**, 344 (1915)] bildet sich an einer Ferrocyankupfermembran eine Phasengrenzkraft aus, die gegenüber einwertigen Kationen umkehrbar ist; dies erinnert an die gegen $H^{\cdot}$-Ion umkehrbare Phasengrenzkraft an Glas.

elektrosmotische Polarisation[1]), wie sie auch auftritt, wenn man elektrosmotisch Flüssigkeit durch eine Membran treibt, die beiderseits von einer gleich zusammengesetzten Lösung umspült wird.

Es ist kaum zu bezweifeln, daß bei den von *J. Loeb* untersuchten Membranen die außergewöhnlichen osmotischen Vorgänge auf eine Eo. zurückzuführen sind. Ob dies allgemein für alle Membranen gilt, möchte ich vorerst als unentschieden ansehen. Daher wird später (vgl. S. 961) noch die Möglichkeit erörtert, daß es bei der abnormen Osmose auch auf eine Frage der Quellungsgeschwindigkeit ankommen kann.

Wahrscheinlich hängen viele Naturerscheinungen mit der negativen Osmose zusammen, so die Abscheidung von Flüssigkeit aus Drüsen, das Bluten der Pflanzen u. a. m. Man kann abschätzen, daß die an den Zellmembranen auftretenden Potentialdifferenzen durchaus genügen, um die negativen osmotischen Wirkungen ihrer Größe nach zu erklären[2]). Da es sich dabei aber wohl stets um quellbare Membranen handelt, steht zurzeit die Frage noch offen, ob nicht, wie schon bemerkt, Unterschiede in den Quellungsgeschwindigkeiten die abnorme Osmose verursachen.

Eng verknüpft mit der Eo. ist nach *Coehn*[3]) wahrscheinlich auch die von *Braun*[4]) entdeckte Elektrostenolyse. Unter bestimmten Versuchsbedingungen — genügend hohes Potential, Schwermetallösung u. a. m. — beobachtete man bei der Eo. durch geeignete Kapillaren (z. B. Sprüngen in Glas) eine Abscheidung von Metall an der Seite, die dem positiven Pol zugekehrt ist, während auf der anderen Seite eine Gasentwicklung statthat. Das Ende der Kapillaren, das dem positiven Pol gegenüberliegt, wird sich negativ laden, weil, wenn die Kationen der positiv geladenen beweglichen Belegung weggerissen werden, die ihnen gegenüberliegende Wand negativ geladen zurückbleibt. Es wird sich an dieser kathodischen Stelle Metall abscheiden, allerdings in sehr kleiner Menge, da ja die bei der Eo. in Frage kommenden Elektrizitätsmengen klein sind, und diese kleine Menge wird auch in der Regel rasch verschwinden, denn als Mittelleiter wird die eine Seite des Metallteilchens ebenso rasch wachsen,

[1]) *Bethe* u. *Toropoff*, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 634 (1915).

[2]) *K. Stern*, Ber. d. deutsch. bot. Ges. **37**, 334 (1919); Zeitschr. f. Botanik **11**, 561 (1920); siehe auch *Bredig*, V. internat. Kongreß f. angewandte Chemie Bd. IV, 646 (1903).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 501 (1898); Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 651 (1898).

[4]) Wied. Ann. **42**, 450 (1891); **44**, 473 (1891); ferner *H. N. Holmes*, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 784 (1917).

wie sich die andere auflöst. Unter gewissen Bedingungen wird aber das Metall weiter wachsen können: einmal, wenn es edel und deshalb schwer löslich ist, zweitens, wenn sich ein Superoxyd an der Anode bildet, drittens, wenn das entladene Anion, statt das Metall zu lösen, Oxydulsalz in der Lösung zu Oxydsalz oxydiert. Dies sind, wie *Coehn* zeigt, tatsächlich die Voraussetzungen, die nach den Versuchen *Brauns* bei der Elektrostenolyse erfüllt sein müssen.

Die Bedingungen, unter denen die *Braunschen* Versuche angestellt sind, unterscheiden sich wesentlich von denen, die meist bei eo. Versuchen angewandt werden, namentlich sind die Elektrolytkonzentrationen und die Potentialgefälle erheblich höher. Man beobachtet daher in der Kapillare das Auftreten von Funken, und die stoffliche Natur der Wand spielt eine nicht ohne weiteres deutbare Rolle. Dennoch ist die *Coehnsche* Erklärung auf Grund der Eo. der in der ersten Auflage dieses Buches vorgeschlagenen thermischen Erklärung vorzuziehen, da *Bethe* und *Toropoff*[1]) unter Bedingungen, die durchaus den bei einer gewöhnlichen Eo. eingehaltenen gleichen, an Kollodiummembranen eine elektrostenolytische Abscheidung des Silbers beobachtet haben.

Der Elektrostenolyse ähnlich ist das Becquerelphänomen, das von *A. C. Becquerel*[2]) zuerst in der folgenden Form beschrieben wurde: Ein mit Sprüngen versehenes Reagenzglas — auch an Tonzylindern ist die Erscheinung beobachtet worden —, das mit einer $Cu(NO_3)_2$-Lösung gefüllt ist, taucht in eine Na_2S-Lösung. Zunächst scheidet sich CuS in den Sprüngen ab, dann aber bilden sich im Sprung nach der $Cu(NO_3)_2$-Lösung zu schöne Kupferkristalle, während sich nach der anderen Seite vom Sprung aus eine tiefgelbe Schicht einer polysulfidhaltigen Lösung ausbreitet. *W. Ostwald*[3]) hat die Erscheinung folgendermaßen erklärt: Das CuS sei halb durchlässig, durchlässig für NO_3'-Ion, undurchlässig für $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion. NO'_3-Ion tritt durch die Membran hindurch, neutralisiert sich mit $Na^{\cdot}$-Ionen, die durch die Oxydation des S''-Ions zu S_2''-Ion frei werden. Die frei werdenden negativen Ladungen entladen $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion zu metallischem Kupfer. Man wird die Erklärungsweise vielleicht etwas umgestalten: Ohne Halbdurchlässigkeit annehmen zu müssen, wird die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 731 (1914).

[2]) Compt. rend. **64**, 919, 1211 (1867); **65**, 51, 720 (1867); **66**, 77, 245, 766, 1066 (1868); **67**, 1081 (1868); **71**, 197 (1870); **74**, 1310 (1872); **76**, 245 (1873); **78**, 1081 (1874); **79**, 82, 1281 (1874); **80**, 585 (1875); **82**, 354 (1876); **84**, 145 (1877); **85**, 169 (1877).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 71 (1890).

Membran wohl in Berührung mit der oxydierenden und reduzierenden Lösung auf beiden Seiten entgegengesetzt geladen sein. Das Membranpotential wird eine Eo. durch die Poren der Membran erzeugen, wenn der elektrische Strom durch das CuS als Wand selbst geschlossen ist. Wie bei der Elektrostenolyse werden kleine, abgeschiedene Metallmengen, die sich an den kathodischen Stellen abgeschieden haben, weiter wachsen können, wenn die oben (vgl. S. 370) erwähnten Bedingungen erfüllt sind. In der Tat scheinen die Reaktionen, die diese Erscheinungen geben, diesen Voraussetzungen zu gehorchen. Das *Becquerel*-Phänomen[1]) wäre also eine Elektrostenolyse durch Lokalströme, wie die negative Osmose in manchen Fällen eine Elektrosmose durch Lokalströme ist. Übrigens nahm auch *Becquerel* einen Zusammenhang mit der Eo. an.

Bisher handelte es sich um isotherme Vorgänge. Bei der von *Lippmann*[2]) und *Aubert*[3]) untersuchten Thermosmose trennt eine Membran wie Kollodium, Schweinsblase u. a. m. eine heiße und eine kalte Flüssigkeit voneinander. Es tritt dann, beim Wasser z. B., bei einer Reihe von Membranen (Pergament, Papier, Viskose) eine Osmose ein, die mit dem Gefälle der Temperatur gleichsinnig ist. Bei anderen Membranen (Schweinsblase, Gelatine) ist sie dem Temperaturgefälle entgegengesetzt. Notwendig für die Erscheinung ist die Gegenwart eines in der Membran gelösten Stoffes, denn durch sorgfältiges Auswaschen kann man den Vorgang zum Verschwinden bringen, durch Einbringen eines geeigneten Stoffes (z. B. K-Azetat) in die Membran eine an sich unwirksame Membran (Kollodium) zu dieser Erscheinung befähigen. Wahrscheinlich bedingt der gelöste Stoff, der voraussichtlich kapillaraktiv sein muß, ein von der Temperatur abhängiges Membranpotential, das wie bei der negativen Osmose zu einer Eo. führt. Dafür spricht z. B. der Umstand, daß Elektrolyte, die das elektrokinetische Potential ζ verkleinern, auch die Thermosmose verschwinden lassen (vgl. auch S. 378).

Elektrokinetische Vorgänge haben in den letzten Jahren zunehmend mehr technische Anwendung gefunden[4]). So hat namentlich Graf *Schwerin* und die von ihm begründete Gesellschaft für Elektro-Osmose m. b. H.

[1]) Bezüglich weiterer Versuche siehe *Giurgea*, Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti **21**, 192 (1912); zit. n. Chem. Zentralbl. I, 677 (1913); er sucht auf Grund dieser Erscheinung das mineralogische Vorkommen mancher regulinischer Metallkristalle zu erklären.

[2]) Compt. rend. **145**, 104 (1907).

[3]) Ann. d. chim. et d. phys **26**, 145, 551 (1912).

[4]) Siehe auch den Aufsatz von *Supf* und *Prausnitz* in der Enzyklopädie der technisch. Chem. VIII, S. 598. Berlin 1920.

derartige Verfahren vorgeschlagen und zum Teil auch eingeführt. Die Eo. kann namentlich dazu dienen, Flüssigkeit aus porösen Massen zu entfernen. Man arbeitet dabei meist so, daß sich die porösen Massen zwischen durchlochten Elektroden befinden; beim Stromdurchgang tropft das Wasser aus den Löchern ab. In dieser Weise wurde versucht, Torf zu trocknen[1]), ein Verfahren, das für die Praxis wohl immer noch nicht billig genug ist. Es läßt sich ferner das Auslaugen von pflanzlichen und tierischen Stoffen wirksam gestalten, indem man die Entfernung des Waschwassers durch Eo. unterstützt[2]), eine Arbeitsweise, die für das Entbittern der Lupinen angewandt werden kann. Beim elektrosmotischen Gerben[3]) hängt die Haut zwischen durchlochten Elektroden; es wird sowohl durch Eo. das Auswaschen beschleunigt, als auch durch Kataphorese der Gerbstoff rascher in die Haut eingeführt.

Die Kataphorese dient namentlich dazu, sehr fein verteilte, langsam sich absetzende feste Stoffe schneller aus der Flüssigkeit zu entfernen. Diese feinsten Anteile haben bei vielen plastischen Stoffen wie Ton u. dgl. besonders vorzügliche Eigenschaften. So hat man mit Erfolg bei unreinem Ton die sehr plastischen feinsten Tonteilchen in wäßrigen Lösungen suspendiert, sie von gröberen Anteilen und Verunreinigungen dadurch befreit und sie dann kataphoretisch niedergeschlagen[4]). Bei anderen Stoffen wie Steatit, Korund u. a. sind nur diese so gewonnenen feinkörnigen Anteile geeignet, plastisch geformt zu werden[5]), weil sie genügend weit unterhalb des Schmelzpunktes sintern (vgl. S. 144). Zur Kataphorese dient vielfach eine sogenannte Elektro-Osmosemaschine[6]); bei dieser ist die Elektrode, an der sich der feste Stoff abscheiden soll, als drehbare Walze ausgebildet, von der das Abgesetzte ständig mittels eines Schabers abgenommen werden kann.

Elektrokinetische Erscheinungen in nichtwäßrigen Flüssigkeiten.

Für den elektrokinetischen Potentialsprung, der sich in nichtwäßrigen Flüssigkeiten ausbildet, ist, wie die Erfahrung lehrt, die von *Coehn*[7]) aufgestellte Regel wichtig, daß ein Stoff von höherer Dielektrizitätskonstante sich in Berührung mit einem Stoff von niederer Dielektrizitätskonstante gegen diesen positiv lädt. Diese Regel bezieht sich auf die Phasengrenzkräfte ε, nicht unmittelbar auf die elektro-

[1]) D. R. P. Nr. 124509; 124510; 128085; 131932; 150069; 179086.
[2]) D. R. P. Nr. 294667.
[3]) D. R. P. Nr. 283285.
[4]) D. R. P. Nr. 253429.
[5]) D. R. P. Nr. 292334.
[6]) D. R. P. Nr. 252370.
[7]) Wied. Ann. **64**, 217 (1898).

kinetischen Potentialsprünge ζ. Wenn sie dennoch, wie sich zeigt, weitgehend auch für diese zutrifft, so rührt dies daher, daß, wenn der Potentialverlauf die einfache Form hat, wie in Kurve 1 in Fig. 48, ζ und ε einander symbat sind. Dies ist hier besonders wahrscheinlich, da es sich bei den verhältnismäßig großen Unterschieden in den Dielektrizitätskonstanten der verschiedenen Flüssigkeiten auch um verhältnismäßig große Unterschiede in den ε handelt. *Coehn* und *Raydt*[1]) haben für eine größere Zahl organischer Flüssigkeiten die eo. Steighöhe gemessen. Die Anordnung war dabei so getroffen, daß die zu untersuchende Flüssigkeit bloß die Überführungskapillare erfüllte, während die Kapillare, die die Steighöhe zu bestimmen erlaubte, immer mit derselben Flüssigkeit (meist Methylalkohol) erfüllt war. Die Steighöhe ist also ohne weiteres dem eo. erreichten Druck P proportional (siehe Formel (7), S. 330). Sie fanden die Regel, daß die Steighöhen h sich so verhalten wie die Differenzen der Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeiten gegen Glas, also

$$\frac{h}{h_0} = \frac{D - D_G}{D_0 - D_G}. \tag{1}$$

Hier ist h und D die eo. Steighöhe und Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit 1, h_0 und D_0 die der Vergleichsflüssigkeit Azeton, D_G die Dielektrizitätskonstante des Glases der Überführungskapillaren. Da das D_0 des Azetons nicht so gut bekannt ist, wie das D_W des Wassers, so wurde schließlich Azeton noch mit Wasser verglichen und alles auf dieses letztere bezogen. Es ergab sich so für das D_{Eo} irgendeiner Flüssigkeit auf Grund der Eo. berechnet

$$D_{Eo} = \frac{h}{h_W}(D_W - D_G) + D_G. \tag{2}$$

In der nachfolgenden Tabelle finden sich nach *Coehn* und *Raydt* die auf Grund der Eo. berechneten D-Werte D_{Eo} neben den auf anderem Wege gefundenen.

Die genannten Forscher schließen aus Gleichung (1), daß sich die elektrokinetischen Potentialsprünge ζ gleichfalls wie die Differenzen der Dielektrizitätskonstanten verhalten. Dies wäre aber, wie *v. Smoluchowski*[2]) betont, nur zutreffend, wenn die *Helmholtzsche* Formel für die elektrokinetischen Vorgänge gültig wäre, die die Dielektrizitätskonstante nicht berücksichtigt (vgl. S. 341). Verwendet man aber Formel (7), S. 330, so ist

$$\frac{h}{h_0} = \frac{\zeta D}{\zeta_0 D_0} = \frac{D - D_G}{D_0 - D_G}, \tag{3}$$

[1]) Ann. d. Physik (4), **30**, 777 (1909).

[2]) *Graetz*, Handbuch d. Elektrizität u. d. Magnetismus, II, S. 403 (1914).

Tabelle 87.

Berechnung der Dielektrizitätskonstanten auf Grund der Elektrosmose.

Flüssigkeit	h	D_{Eo}	D
Wasser	+ 210	81	81
Nitrobenzol . .	+ 88,5	37,6	37,2
Azetonitril . . .	+ 106	43,6	36,4
Methylalkohol .	+ 80	34,5	34
Nitrotoluol. . .	+ 51	24,2	27
Azeton	+ 60	27,5	26,5
Äthylalkohol . .	+ 58	26,6	25,5
Propylalkohol. .	+ 48	23,2	22,4
Isobutylalkohol .	+ 29,5	16,5	18,75
Benzaldehyd . .	+ 19	12,8	14
Pyridin	+ 14,4	11,3	12,4
Anilin	+ 7,8	8,8	7,3
Chloroform . .	— 1,67	5,4	5,18
Äthylenbromid .	— 2,95	4,95	4,87
Benzol	— 8,9	2,8	2,4

d. h. bei Stoffen mit ziemlich großen Dielektrizitätskonstanten (bei denen sich also $D_G (= 6)$ neben D vernachlässigen läßt), sind die ζ-Werte nur wenig voneinander verschieden.

Übrigens sei noch betont, daß auch die Eo. dieser nichtwäßrigen Flüssigkeiten recht empfindlich gegen Verunreinigungen ist, wie *Coehn* namentlich bezüglich der Nitroverbindungen bemerkt; dies spricht entschieden wiederum dafür, daß man es mit einem elektrokinetischen Potentialsprung ζ, nicht mit einer Phasengrenzkraft zu tun hat.

Daß die elektrokinetischen Vorgänge namentlich bei Flüssigkeiten mit großer Dielektrizitätskonstante ausgeprägt sind, ist eine allgemeine Erfahrung, die schon *Perrin*[1]) hervorgehoben hat.

Bei der Kataphorese suspendierter Teilchen macht sich, wie Formel (8), S. 331 verlangt, die Zähigkeit stark bemerkbar. Dies geht aus der nachfolgenden Tabelle, die Versuchen von *Burton*[2]) entnommen ist, hervor, die auch über die Größenordnung des Potentialsprunges ζ in anderen Flüssigkeiten Auskunft gibt: Sie entsprechen durchaus den bei Wasser beobachteten Werten. Die suspendierten Stoffe waren kolloid zerteilte Metalle.

Lösungen sind in größerem Umfang in Methylalkohol untersucht worden[3]). Die Verhältnisse gleichen sehr denen im Wasser: Feste Stoffe

[1]) Loc. cit., S. 327.
[2]) Phil. Mag. (6), **11**, 441 (1906).
[3]) *Baudouin*, Compt. rend. **138**, 898 (1904).

Tabelle 88.

Einfluß der Zähigkeit bei der Kataphorese in nichtwäßrigen Flüssigkeiten.

Lösungsmittel	Suspendierter Stoff	D	η	u cm/sec für 1 Volt/cm	ζ(Volt)
Methylalkohol	Blei	34	0,00612	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	+ 0,046
»	Wismut	34	0,00612	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	+ 0,021
Äthylalkohol	Blei	25,5	0,0123	$0{,}45 \cdot 10^{-4}$	+ 0,024
»	Zinn	25,5	0,0123	$0{,}36 \cdot 10^{-4}$	+ 0,019
»	Zink	25,5	0,0123	$0{,}28 \cdot 10^{-4}$	+ 0,015
Äthylmalonat	Platin	10,7	0,0223	$0{,}23 \cdot 10^{-4}$	— 0,054
»	Silber	10,7	0,0223	$0{,}17 \cdot 10^{-4}$	— 0,040
»	Gold	10,7	0,0223	$0{,}14 \cdot 10^{-4}$	— 0,033

wie SiO_2, As_2S_3, PbJ_2 haben negative Wandschichten, $CrCl_3$, $PbSO_4$ positive; Alkoholate laden negativ auf; Säuren verringern eine negative Ladung, ebenso mehrwertige Kationen, während mehrwertige Anionen eine positive Ladung schwächen.

Bemerkenswert ist, daß nach *Ascoli*[1]) flüssiges NH_3 entsprechend seiner ziemlich hohen Dielektrizitätskonstanten (22) mit Al_2O_3-Diaphragmen Eo. zeigt, und zwar ist die Flüssigkeit negativ geladen. Löst man Natrium im NH_3 zu der bekannten blauen Lösung auf, so wandert die Flüssigkeit noch stärker zum positiven Pol.

Elektrokinetischer Potentialsprung und Phasengrenzkraft an der Grenzfläche flüssig-flüssig.

Die Kataphorese von Öltröpfchen in wäßrigen Lösungen gleicht so völlig der Kataphorese der festen Teilchen, daß sie ohne weiteres zweckmäßig in die vorangehende Betrachtung einbezogen werden konnte. Wohl aber muß hier noch einiges über die Phasengrenzkräfte an flüssigen Grenzflächen und ihren etwaigen Zusammenhang mit der elektrokinetischen Potentialdifferenz bemerkt werden.

Solche Phasengrenzkräfte sind in den letzten Jahren von *Beutner*[2])

---

[1]) Compt. rend. **137**, 1253 (1903).

[2]) Die Entstehung elektrischer Ströme in lebenden Geweben. Stuttgart 1920. Ferner Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 319, 467 (1913); **24**, 94 (1917); Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 385 (1914); Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2045 (1914); Elektrochem. Zeitschr. **22**, 177 (1915); *J. Loeb* u. *Beutner*, Biochem. Zeitschr. **51**, 288 (1913); **59**, 195 (1914).

und *Baur*[1]) untersucht worden. Man kann die Versuchsanordnung recht verschieden wählen. Eine von *Beutner* benutzte gestattet ein rasches Messen gegen verschiedene Lösungen. Ein S-förmig gebogenes Glasrohr mündet oben einerseits in eine Normalelektrode, anderseits enthält sein unterer U-förmiger Teil die mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Dieser Teil taucht in ein Becherglas, das die wäßrige Elektrolytlösung veränderlicher Konzentrationen und Zusammensetzung faßt und in das eine zweite Normalelektrode hineinragt. Unter welchen Bedingungen merkliche Potentialdifferenzen auftreten, dafür sei als Beispiel auf die Messungen von *Baur* und *Kronmann*[1]) hingewiesen. Sie benutzten mit *KCl* geschüttelten Amylalkohol als nichtwäßrige Phase; als erste wäßrige eine *KCl*-Lösung, als zweite wäßrige eine ebenso konzentrierte *KCl*-Lösung, die aber außerdem einen Elektrolyten mit organischem Kation oder Anion enthielt; Strychninnitrat oder Kaliumpikrat wurden vor allem benutzt. Ohne derartige Elektrolyte, nur mit verschiedenen anorganischen Elektrolyten auf beiden Seiten, war die E. M. K. gering. Sie nahm erhebliche Werte an — bis 150 Millivolt und mehr —, wenn die organischen Ionen hinzutraten. Der Potentialsprung an der Amylalkoholgrenzschicht hing sowohl von dem Anion wie vom Kation ab, und zwar in entgegengesetztem Sinn: Das Pikrat-Ion bewirkte mit wachsender Konzentration ein Anwachsen des Potentialsprunges in dem Sinn, daß die dem Amylalkohol zugekehrte Belegung stärker negativ wurde, das Strychnin-Ion, daß sie stärker positiv wurde. Auch die *Beutnerschen* Versuche bestätigen diese Ergebnisse weitgehend, sie zeigen ferner, daß sich diese Potentialsprünge meist rasch und gut umkehrbar einstellen, und daß bei der Aufladung durch ein Kation die Natur des Anions von geringem Einfluß ist, und umgekehrt. Erwähnt sei noch, daß auch andere kapillaraktive Stoffe wirksam waren, wie Rhodanide, Amine, Salizylsäure, Sublimat. Ein Einfluß der Wertigkeit der anorganischen Anionen und Kationen tritt nicht deutlich hervor.

Beutner führt diese Phasengrenzkräfte auf die Verteilung der Ionen zwischen den beiden Phasen zurück, für die die von *Nernst* und *Haber* gefundenen Gesetze gelten (vgl. S. 347); *Baur* bevorzugt die Auffassung eines Adsorptionspotentialsprunges, also eines Potentialsprunges, der merklich nur von der Verteilung der Ionen innerhalb der wäßrigen Phase herrührt. Von dem hier vertretenen Standpunkt aus hat man es in jedem Falle bei derartigen transversalen Messungen mit einer Phasengrenzkraft ε, nicht mit einem elektrokinetischen Potentialsprung ζ zu tun. Ist die Ähnlich-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 590 (1913); **24**, 100 (1917); *Baur* u. *Kronmann*, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 81 (1916).

keit zwischen dem Verhalten der E. M. K. dieser Ketten mit dem der Tröpfchen der entsprechenden Flüssigkeit bei der Kataphorese in den gleichen Lösungen groß, so würde dies natürlich zugunsten der Auffassung *Baurs* sprechen, allerdings nicht notwendig mit der von *Beutner* im Widerspruch stehen; denn es wurde schon mehrfach die Möglichkeit erörtert (vgl. S. 373), daß bei einem einfachen Verlauf der Potentialkurve ζ und ε einander weitgehend symbat sein können, auch ohne daß der größte Teil des Potentialgefälles in die wäßrige Flüssigkeit fällt. Ein Vergleich der beiden Erscheinungen, ähnlich wie ihn *Freundlich* und *Rona* an Glas ausgeführt haben (vgl. S. 340), würde sich fraglos lohnen[1]). Allerdings ist er nicht ganz leicht zu führen: denn die Phasengrenzkräfte werden erheblich bei größeren Elektrolytkonzentrationen, bei denen die kataphoretisch übergeführten Teilchen schon weitgehend entladen sind. Daß sich die Phasengrenzkräfte gerade auch bei höheren Elektrolytkonzentrationen geltend machen, bei denen die Kataphorese verschwindet, steht natürlich nicht im Gegensatz zu der etwaigen Annahme eines Adsorptionspotentialsprunges: ein durch Adsorption der Ionen bedingtes, im Wasser liegendes Potentialgefälle kann wohl vorhanden sein, nur ist die Dicke dieser Doppelschicht gemäß der Theorie der diffusen Doppelschicht (vgl. S. 346) so gering, daß sie sich bei den elektrokinetischen Versuchen nicht mehr bemerkbar macht.

Eine gewisse Ähnlichkeit zwischen diesen Phasengrenzkräften und den elektrokinetischen Potentialdifferenzen ist unverkennbar vorhanden, wie auch *Beutner*[2]) bemerkt: Abhängigkeit vom Kation wie vom Anion, positive Aufladung mit wachsender Kationenkonzentration, negative mit wachsender Anionenkonzentration, geringer Einfluß der Anionen bei der positiven Aufladung, der Kationen bei der negativen. Wie gesagt, muß es dahingestellt bleiben, ob dies einfach auf einer Symbasie des auf Ionenverteilung beruhenden Potentialsprunges ε mit dem ζ beruht oder auf einem Adsorptionspotentialsprung[1]).

Die Abhängigkeit der Phasengrenzkraft von der Konzentration des besonders wirksamen Ions hat nach den bisherigen Erfahrungen bei den benutzten größeren Elektrolytkonzentrationen keinen so verwickelten

---

[1]) Noch unveröffentlichte Versuche von *Gyemant* haben in der Tat ergeben, daß auch hier ε- und ζ-Potential durchaus voneinander unabhängig sind. Pür das ε-Potential kommt es entsprechend den Erfahrungen *Beutners* auf die Verteilung der Elektrolyte zwischen den beiden Flüssigkeiten an; für das ζ-Potential gelten dagegen die auf S. 350 u. folg. erwähnten Regelmäßigkeiten.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 476 (1913).

Verlauf wie vielfach die ζ-c-Kurve (vgl. S. 350), sondern läßt sich durch eine logarithmische Abhängigkeit von einer Funktion der Elektrolytkonzentration wiedergeben.

Beutner[1]) und *Baur*[2]) sind sich mit Recht darin einig, daß derartige Phasengrenzkräfte, wie sie von ihnen an der Grenze nichtwäßriger Phasen bei Gegenwart kapillaraktiver Ionen verwirklicht wurden, für die bioelektrischen Vorgänge vielfach wichtig sind. So kann man auf Grund solcher Potentiale nach *Baur* wohl zu einer Größenordnung der Wirkung gelangen, wie sie bei den elektrischen Organen verschiedener Tiere auftreten, und *Beutner* zeigt, daß sich die erheblichen Potentialsprünge an pflanzlichen und tierischen Membranen, die stark von der Konzentration einfacher anorganischer Salze wie *NaCl* abhängen, nachahmen lassen, wenn man etwa mit Salizylsäure gesättigten Salizylaldehyd — also eine organische Flüssigkeit, die einen kapillaraktiven Stoff enthält — an eine wäßrige Lösung des anorganischen Salzes grenzen läßt. Solche Fälle, bei denen in der Membran enthaltene oder entstehende Stoffe für die Ausbildung von Potentialdifferenzen wichtig sind, begegneten uns schon früher (z. B. bei der Thermosmose, S. 371) und sind für die biologischen Vorgänge wohl von überragender Bedeutung.

Elektrokinetischer Potentialsprung und Phasengrenzkraft an der Grenzfläche Flüssigkeit-Gas.

Bisher handelte es sich bei den elektrokinetischen Erscheinungen darum, daß die eine Belegung der Doppelschicht in einer Flüssigkeitshaut saß, die an einer festen Wand oder einer zweiten nicht mischbaren Flüssigkeit haftete. Der Fall der festen Wand überwog sehr, aber die Kataphorese von Öltröpfchen vollzog sich unter genau den gleichen Gesetzmäßigkeiten, wie sie etwa für die Strömungspotentiale in Glaskapillaren gelten (vgl. S. 355). Es ist nun grundsätzlich sehr wichtig, daß die Flüssigkeitsschicht, die einem Gase benachbart ist, ähnliche Eigenschaften hat wie die an einer festen oder flüssigen Wand haftende Schicht, und daß zwischen ihr und der übrigen Flüssigkeit ein Potentialsprung ζ besteht, der sich in keiner Weise wesentlich von der bisher erörterten Größe ζ unterscheidet. Schon *Quincke*[3]) hat beobachtet, daß Gasbläschen in einer Flüssigkeit katapho-

---

[1]) *J. Loeb* u. *Beutner*, Biochem. Zeitschr. **41**, 1 (1912); **44**, 303 (1912); **51**, 300 (1913); *Beutner*, ebendort **47**, 73 (1912). Eine Reihe von Beispielen in der oben S. 375 erwähnten Einzelschrift von *Beutner*.

[2]) Loc. cit., S. 376.

[3]) Loc. cit., S. 327.

retisch wandern, und die ausführliche Untersuchung dieser Vorgänge durch *Mc Taggart*[1]) erlaubt die eben vertretene Behauptung.

Von den verschiedenen Anordnungen, die *McTaggart* benutzt hat, sei nur eine kurz beschrieben (siehe Fig. 55): Die im Rohr *B* eingeschliffenen Stopfen *A A* tragen an ihren Enden *C C* Platinelektroden. Eine Drehscheibe *D* gestattet es, das ganze Rohr möglichst gleichförmig zu drehen, damit die Gasblase, die durch eine verschließbare Öffnung *E* eingeführt

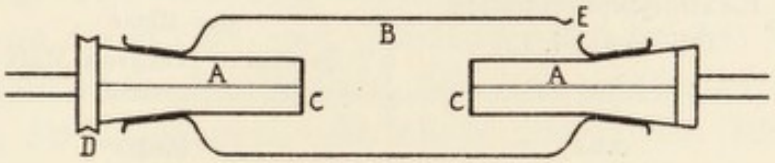


Fig. 55.

werden kann, in der Mitte des Rohres stehen bleibt. Mit einer Stoppuhr wird die Zeit bestimmt, innerhalb der die Blase eine bestimmte, auf einer Skala ablesbare Strecke zurücklegt.

Zunächst erwiesen sich die auf Grund der Gleichung (8) S. 331 zu stellenden physikalischen Forderungen als erfüllt. Die Wanderungsgeschwindigkeit war dem Gefälle proportional und war unabhängig von der Blasengröße; so schwankte die Zeit, in der eine bestimmte Strecke zurückgelegt wurde, ohne Gang zwischen 10,0 und 10,9 Sekunden, während der Durchmesser der Blase von 0,06—0,16 mm anstieg.

Die Gase Luft, Wasserstoff und Sauerstoff wanderten alle zur Anode, ihre Wandschicht ist demgemäß negativ geladen. Es ist also eine sehr allgemeine Tatsache, daß sich die äußerste Schicht des Wassers gegen irgendeine andere Phase, sei sie ein Gas, eine Flüssigkeit oder feste Stoffe von ganz verschiedener Art wie Edelmetalle, Glas und Faserstoffe, bevorzugt negativ auflädt.

Die absolute Größe der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit u entspricht völlig der bei festen und flüssigen Teilchen beobachteten; sie betrug für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm

für Luft $4{,}1 \cdot 10^{-4}$ cm/sec,
für Wasserstoff $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ cm/sec;

Sauerstoff unterschied sich nicht merkbar. Man vergleiche damit die Werte in Tab. 81, S. 349.

Elektrolyte erniedrigen wieder die Geschwindigkeit und das Potential ζ. Sie sanken bei Säuren wie HCl und HNO_3 auf 0, ohne daß eine Umladung statthatte, wie dies auch bei der Eo. und den Strömungspotentialen an

[1]) Phil. Mag. (6), **27**, 297 (1914); **28**, 367 (1914).

Glas und anderen Stoffen beobachtet wurde. Besonders stark war die entladende Wirkung mehrwertiger Kationen, bei drei- und vierwertigen ($Al^{\cdots}$, $La^{\cdots}$, $Zr^{\cdots\cdot}$, $Th^{\cdots\cdot}$) kam es zu einer ausgeprägten Umladung. Die nachfolgende Tabelle gibt die mit $Th(NO_3)_4$ gefundenen Werte. Ver-

Tabelle 89[1]).

Einfluß von $Th(NO_3)_4$ auf die Kataphorese von Luftblasen.

Elektrolytkonzentration (Mikromol i. L.)	Wanderungsgeschwindigkeit der Blase (in einem relativen Maß)
0.017	— 0,040
0,17	+ 0,013
1,7	+ 0,018
3,5	+ 0,021
7,0	+ 0,025

gleicht man sie mit Tab. 82, so sieht man, daß bei der Luft die Umladung bei einer Konzentration von etwa 0,13 Mikromol i. L. erfolgt, während sie bei den eo. Versuchen in der Quarzkapillare bei etwa 1,9 Mikromol i. L. statthatte. Bedenkt man, daß in der Quarzkapillare die Größe der wirksamen Grenzfläche etwa fünfzigmal größer war als die Grenzfläche, die wahrscheinlich die von *Mc Taggart* verwendete Gasblase hatte, so erkennt man, daß der Einfluß der *Th*-Salze auch der Größenordnung nach ähnlich ist.

Gab man umgekehrt zu einer $Th(NO_3)_4$-haltigen Lösung, in der sich die Wandschicht der Gasblase als positiv geladen erwies, Salze mit mehrwertigen Anionen (wie Ferro- oder Ferrizyankalium), so wurde die Gasblase entladen und stark negativ aufgeladen, entsprechend der häufig beschriebenen Wirksamkeit dieser mehrwertigen Anionen.

Auch der Einfluß organischer Stoffe fand sich wieder, nicht unähnlich wie ihn *Grumbach*[2]) bei den Strömungspotentialen beschrieben hat. Die Alkohole erniedrigten die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Gasblase, und zwar stieg die Wirkung entsprechend ihrer Kapillaraktivität, d. h. die *Traubesche* Regel war deutlich ausgesprochen.

Einige Punkte bedürfen noch der Aufklärung. Wenn die Flüssigkeit nicht mit Luft gesättigt war, nahmen die Gasblasen an Volumen ab. Bei den Lösungen veränderten sie dabei oft in auffallender Weise ihre Wan-

[1]) Umgerechnet nach der auf S. 305 [Phil. Mag. **27** (1914)] stehenden Tabelle von *Mc Taggart*.

[2]) Loc. cit., S. 358.

derungsgeschwindigkeit. So wurde in einer sehr verdünnten $Th(NO_3)_4$-Lösung, in der das Bläschen ursprünglich noch negativ war, beobachtet, daß die Wanderungsgeschwindigkeit abnahm und dann ihren Sinn umkehrte, d. h. sie verhielt sich so, als ob die Lösung konzentrierter geworden wäre. Es hat fast den Anschein, als ob die ursprünglich adsorbierte Menge bei der Verkleinerung der Grenzfläche des Bläschens nicht entsprechend abnimmt, sondern daß dieselbe Menge an der kleineren Grenzfläche eine entsprechend größere Wirkung, Entladung und Umladung, hervorruft. Dies erinnert an die in Glas- und Quarzkapillaren bei den Versuchen von *v. Elissafoff* vermerkten Erscheinung, daß sich gerade bei solchen Salzen wie $Th(NO_3)_4$ die Kapillare so sehr schwer auswaschen läßt (vgl. S. 358). Die Tatsache wäre ohne weiteres verständlich, wenn das ganze Salz so gut wie quantitativ an der Grenzfläche adsorbiert wäre.

Das Umgekehrte wurde in alkoholischen Lösungen beobachtet. Die Wanderungsgeschwindigkeit des sich verkleinernden Bläschens nahm zu und ging in die für reines Wasser über. Dies läßt sich noch schwer erklären, zumal da die ganze Wirkung der organischen Stoffe nicht völlig durchsichtig ist. Vielleicht trifft folgende Deutung zu: Bei der Verkleinerung der Blase verkleinert sich nicht bloß der Durchmesser der diffusen Doppelschicht, sondern auch ihre Dicke wird geringer, weil die Ladung räumlich dichter wird und dies ja die Dicke der Doppelschicht verkleinert (vgl. S. 345). Wird aber mit der vergrößerten Ladung die Dicke klein, so werden kapillaraktive Nichtelektrolyte herausgedrängt, gerade wie ihre Wirkung in den stark geladenen Aststücken der Elektrokapillarkurve des Quecksilbers verschwindet (vgl. S. 402).

Nicht im Einklang mit früheren Erfahrungen scheint zunächst die Tatsache, daß hier anorganische Salze als positiv adsorbiert angenommen werden müssen. An allen anderen Grenzflächen, wie denen der Kohle, des Glases, des Öls u. a. m. ist dies durchaus angängig, weil sie tatsächlich positiv adsorbiert werden, bzw. die Grenzflächenspannung erniedrigen (vgl. S. 123). An der Grenzfläche Wasser - Luft erhöhen sie aber fast durchweg die Oberflächenspannung, sollten also negativ adsorbiert sein. Diese Erhöhung des σ bezieht sich nun allerdings auf viel konzentriertere Lösungen. In solchen Verdünnungen, wie sie hier in Frage kommen, kann man eine Veränderung der Oberflächenspannung nicht feststellen. Es ist wohl nicht ausgeschlossen, daß in diesem Konzentrationsgebiet eine Erniedrigung der Oberflächenspannung durch diese Elektrolyte und deshalb ihre positive Adsorption statthat, entsprechend der weit verbreiteten Tatsache, daß die erste kleine Menge eines Fremdstoffes stets eine Erniedrigung des σ bedingt. Der erste flache Anstieg der σ-c-Kurve für

anorganische Salze wäre also eigentlich das Gebiet eines Minimums in der σ-c-Kurve, nur daß sich dies Minimum, weil sehr flach, der Messung entzieht.

Jedenfalls geht aus diesen Versuchen hervor, daß an der Grenzfläche Flüssigkeit - Gas eine elektrische Doppelschicht anzunehmen ist, deren beide Belegungen in der Flüssigkeit liegen, und die völlig den an festen und flüssigen Grenzflächen wirksamen Doppelschichten gleicht. Sie sind weiter eine Bestätigung jener Erscheinung: Bei der Adsorption tritt häufig eine spezifische Anziehung durch ein festes, flüssiges oder gasförmiges Adsorbens ganz zurück, und die Adsorptive unterscheiden sich in charakteristischer Weise nur durch die Arbeit, die es kostet, sie gegen die Anziehungskräfte der Moleküle des Lösungsmittels aus dem Innern in die Grenzfläche zu bringen (vgl. S. 254).

Es erhebt sich nun die Frage: Wieweit läßt sich an der Grenzfläche Flüssigkeit - Gas neben dem elektrokinetischen Potentialsprung ζ eine Phasengrenzkraft ε feststellen, wie man sie bei transversaler Messung erhält? Versuche, eine solche zu messen, liegen vor. So verglich *Kenrick*[1]) die Ketten

1. norm. *KCl*-Lösung | Flüssigkeit *A* | Luft | Flüssigkeit *B* | norm. *KCl*-Lösung und
2. norm. *KCl*-Lösung | Flüssigkeit *A* | Flüssigkeit *B* | norm. *KCl*-Lösung,

deren Differenz den Potentialsprung Flüssigkeit *A* | Luft | Flüssigkeit *B* ergibt. Er maß die E. M. K. der Kette 1 folgendermaßen: Die Flüssigkeit *A* rieselte aus einem Becherglas an den Wänden eines engen Rohres herab, durch dessen Mitte die Flüssigkeit *B* gleichfalls aus einem Becherglas herabtropfte. Es sollte so *B* das gleiche Potential erteilt werden wie der umgebenden Luft, so daß man eigentlich nur die Potentialdifferenz zwischen *A* und der Luft maß. Normalelektroden, die in die *A* und *B* enthaltenden Bechergläser tauchten, waren mit dem Quadranten eines Elektrometers verbunden. Die Versuche stehen vielleicht dem Einwand offen, daß sich balloelektrische Wirkungen, wie sie im nächsten Abschnitt erörtert werden, dabei geltend gemacht haben. Jedenfalls treten deutliche Potentialsprünge auf, wenn Lösung *A* außer *KCl* noch kapillaraktive Stoffe wie Essigsäure, Buttersäure, Kampfer u. a. enthält, und es war ein Parallelismus zwischen Kapillaraktivität und Größe des beobachteten Potentialsprunges vorhanden. Von der Natur des Gases war der Potentialsprung nicht merkbar abhängig[2]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 625 (1896).

[2]) Noch eine Beobachtung *Kenricks* wird nach früher Mitgeteiltem (vgl. S. 69) verständlich: Bei Buttersäure- und Äthylbenzoatlösungen bestand ein merk-

Die balloelektrischen Erscheinungen.

Mir scheint es nach den Erfahrungen der letzten Jahre festzustehen, daß die Wasserfall- oder Balloelektrizität[1]) so eng mit den elektrokinetischen Vorgängen verknüpft ist, wie in der ersten Auflage dieses Buches vermutet wurde. Man beobachtet die Wasserfallelektrizität bekanntlich, wenn man eine Flüssigkeit möglichst fein zerstäuben läßt. Fig. 56 zeigt eine verwendbare Versuchsanordnung[2]). Die zu untersuchende Flüssigkeit, die sich in dem gut isolierten Gefäß *A* befindet, wird durch einen Zerstäuber *Z* gegen die Elektrode *E* getrieben, diese wie die im Gefäß befindliche Flüssigkeit ist mit einem Elektrometer verbunden. Reines Wasser lädt sich unter diesen Umständen positiv, die entsprechende negative Ladung ist in dem Gasraum enthalten. Als balloelektrisch ist auch die Elektrizitätsentwicklung beim Zerplatzen von Gasblasen in einer Flüssigkeit anzusehen, die namentlich *Coehn* und *Mozer*[3]) untersucht haben.

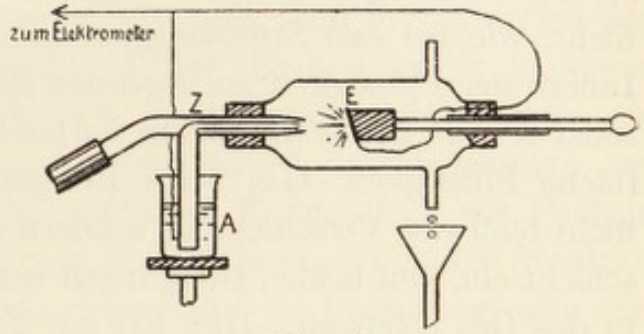


Fig. 56.

Es wurde schon früher[4]) angenommen, daß sich die elektrische Doppelschicht, deren Zerstörung die Erscheinung bedingt, nicht an der Grenze Flüssigkeit - Gas befindet, sondern völlig innerhalb der Flüssigkeit liegt. *Lenard*[5]) ist zur gleichen Auffassung gelangt, namentlich auf Grund folgender Tatsache: Die Balloelektrizität tritt nicht auf, wenn sich nur Flüssigkeit an Gas reibt, also etwa ein rasch bewegter Flüssigkeitsstrahl durch die Luft bewegt; ebensowenig, wenn eine Flüssigkeitsoberfläche ohne Zerstäuben verschwindet. Notwendig ist durchaus ein durch genügend große, tangential angreifende Kräfte bewirktes Versprühen der äußersten Flüssigkeitsschicht. Beim Wasser ist die Balloelektrizität weitgehend unabhängig von der Natur

---

licher Potentialunterschied, wenn man die aktive Lösung tropfend gegen dieselbe Lösung rieselnd maß, was bei anderen Lösungen nicht der Fall war. Der Sinn war derart, als ob die tropfende Lösung nicht Zeit gehabt hätte, ihre Potentialdifferenz auszubilden. Es ist also auch hier eine dynamische Oberflächenspannung von der statischen zu unterscheiden, und es erfordert offenbar eine gewisse Zeit, bis sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat.

[1]) Zuerst von *Lenard* untersucht [Wied. Ann. **46**, 584 (1892)]; bezüglich weiterer Literatur siehe *Kähler*, Ann. d. Physik (4), **12**, 1119 (1903).

[2]) Nach *Christiansen* [Ann. d. Physik (4), **40**, 122 (1913)].

[3]) Ann. d. Physik (4), **43**, 1048 (1914).

[4]) Kapillarchemie, 1. Aufl., S. 258 (1909).

[5]) Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1914, 28. Abt., S. 23 u. folg.

des Gases[1]) — H_2, O_2, N_2, Luft, CH_4 und CO wurden untersucht —. Die geringen vorhandenen Unterschiede lassen sich auf die verschiedene Dichte der Gase zurückführen, weil in einem weniger dichten Gas unter den gleichen mechanischen Bedingungen eine geringere Zerstäubung statthat.

Die Erzeugung der Balloelektrizität erinnert also in gewissem Sinne an die Strömungspotentiale: Tangential angreifende mechanische Kräfte zerstören die in der Flüssigkeit liegende Doppelschicht; nur greift die Kraft nicht, wie bei den Strömungspotentialen, an der beweglichen, nach dem Innern der Flüssigkeit zu liegenden Belegung an, sondern an der äußeren, sonst fest an der Wandschicht haftenden Belegung; und da an der Grenzfläche Flüssigkeit - Gas beide Belegungen leicht beweglich sind, so tritt nicht bloß eine Verschiebung, sondern vielmehr eine Zerstörung der Doppelschicht ein, von beiden Belegungen herrührende Elektrizitätsträger können in das Gas gelangen. Dies hat zur Folge, daß die Abhängigkeit von der Natur und Konzentration gelöster Stoffe merklich verwickelter ist als bei den übrigen elektrokinetischen Erscheinungen. Wenn z. B. ein neutraler Punkt gefunden wird, so kann man nicht sagen, das Doppelschichtpotential ζ ist gleich null, sondern es können unter den Versuchsbedingungen gerade gleichviel positive wie negative Träger in die Luft gelangen und die Flüssigkeit neutral zurücklassen. Es kann deshalb auch die Größe der zerstäubenden Kraft die Lage des Neutralpunktes verändern, wie es tatsächlich der Fall ist[2]).

Dennoch ist die Verwandtschaft mit den übrigen elektrokinetischen Erscheinungen unverkennbar. Wasser lädt sich positiv auf, d. h. die nach dem Gase zu liegende Belegung ist negativ wie bei den Versuchen von *Mc Taggart* (vgl. S. 379). Bei verschiedenen Flüssigkeiten ist die Wirkung im allgemeinen um so größer, je größer die Dielektrizitätskonstante ist, was namentlich aus den Versuchen von *Coehn* und *Mozer* (siehe S. 383) hervorgeht. Es ist dies eine Bestätigung der *Coehnschen* Regel (vgl. S. 372), wenn auch nicht in dem ursprünglich gedachten Sinne, da die Doppelschicht ja ganz in der Flüssigkeit liegt; man muß wieder an den auf S. 373 betonten

---

[1]) Es ist dieser Angabe wohl mehr Gewicht beizulegen als früheren Angaben *J. J. Thomsons* [Phil. Mag. (5), **37**, 241 (1894)], der einen erheblichen Einfluß der Natur der Gase auch beim Wasser beobachtet haben will. Beim Quecksilber als zerstäubender Flüssigkeit sind anscheinend größere Unterschiede vorhanden [siehe *A. Becker*, Ann. d. Physik (4), **29**, 909 (1909)]; vielleicht spielt hier die stärkere Adsorption der Gase an der Quecksilberoberfläche eine Rolle.

[2]) *Lenard*, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1914, 29. Abt., S. 12.

Zusammenhang zwischen ζ und ε denken bei einem einfachen Verlauf der Potentialkurve. Nach dem auf S. 374 Erörterten wird man wahrscheinlich folgern können, daß der wirksame Potentialsprung von Flüssigkeit zu Flüssigkeit nur wenig verschieden ist.

Was die Balloelektrizität wäßriger Lösungen betrifft[1]), so wirken die anorganischen Elektrolyte zunächst entladend; es wird schon in kleinen Konzentrationen ein Neutralpunkt erreicht. Das Überwiegen des Einflusses der Kationen bei dieser Entladung entspricht ganz dem Verhalten bei den übrigen elektrokinetischen Vorgängen; $H^{\cdot}$-Ion führt schon in kleineren Konzentrationen zum Neutralpunkt als die sonstigen einwertigen anorganischen Kationen. Überraschend stark wirken hochmolekulare, organische Kationen, wie z. B. die der basischen Farbstoffe. Mit Fuchsin wird z. B. bei einer Konzentration von 0,25 Mikromol i. L. ein Neutralpunkt erreicht, bei 2,5 Mikromol i. L. eine erhebliche Umladung, also eine negative Ladung des Wassers[2]). Es sei an die starke Wirkung basischer Farbstoffe auf die Eo. erinnert: 50 Mikromol Kristallviolett i. L. entladen eine Glaskapillare bis zum isoelektrischen Punkt, größere Konzentrationen laden die an dem Glase haftende Wandschicht positiv[3]). Die Wertigkeit verschiedenwertiger Kationen macht sich nach *Christiansen* nicht deutlich bemerkbar, wie dies sonst bei elektrokinetischen Vorgängen der Fall ist. Vielleicht wird ihr Einfluß auf den Potentialsprung ζ von einem entgegengesetzt gerichteten Einfluß dieser mehrwertigen Kationen auf die Zahl der entstehenden Gas-Ionen überlagert. Saure Farbstoffe (*O. Rohde*) und Hydroxyl-Ion (*Christiansen*) erhöhen die negative Ladung der äußeren Schicht, also die positive des Wassers.

Die Überlagerung der eben genannten beiden Einflüsse, der Veränderung des ζ und der Zahl der entstehenden Elektrizitätsträger, ist stets sehr zu beachten, namentlich bei organischen Elektrolyten wie Nichtelektrolyten, denn es ist nicht wahrscheinlich, daß man deren zum Teil überraschend starke balloelektrische Wirkung allein auf die durch sie hervorgerufene Veränderung des ζ zurückführen darf; wahrscheinlich ist eine Vermehrung der Elektrizitätsträger im Gasraum besonders wichtig. *Eve*[4]) gibt an, daß Alkohol und verwandte Stoffe mehr Träger entstehen lassen

[1]) Siehe darüber außer *O. Rohde* [Ann. d. Physik (4), **19**, 935 (1906)]; *Coehn* u. *Mozer* [loc. cit., S. 383]; namentlich *Christiansen* [Ann. d. Physik (4), **40**, 107, 233 (1913); **51**, 530 (1916); **59**, 95 (1919)].

[2]) *O. Rohde*, loc. cit. unter [1]).

[3]) *Freundlich* u. *Rona*, loc. cit., S. 340.

[4]) Phil. Mag. (6), **14**, 382 (1907).

als Wasser. Vorläufig hat man keine Möglichkeit, beide Einflüsse zu unterscheiden.

Stoffe, die die Grenzfläche stärker negativ, das Wasser also positiv aufladen, sind die Alkohole, Fettsäuren u. a. *Christiansen* nennt sie autokataballisch. Autoanaballisch sind dagegen solche Stoffe, die die Grenzfläche nicht nur entladen, sondern auch positiv aufladen, das Wasser also negativ aufladen. Zu diesen gehören z. B. Anilin, Chinin, die gechlorten Essigsäuren u. a. Sehr ausgeprägt ist noch die Erscheinung, daß Nichtelektrolyte allein nur mäßig stark wirken, sehr viel stärker zusammen mit einem sonst nur wenig wirksamen Elektrolyten. So hat z. B. nach *Christiansen* Äthylalkohol in 1-molarer Lösung allein eine balloelektrische Wirkung von 0,9 (in beliebigen Einheiten), *KCl* in 1-molarer Lösung eine von 0,1; gleiche Volume von beiden Lösungen gemischt dagegen eine von 7,0. Alkohol ist also hyperkataballisch. Als Stoffe, die hyperanaballisch sind, seien die gechlorten Essigsäuren genannt. Nur daraus, daß sich die Beeinflussung der Doppelschicht über die Veränderung der Trägerart und -zahl überlagert, erklärt es sich, daß manche Stoffe, wie Anilin z. B., allein autoanaballisch sind, mit einem Elektrolyten zusammen hyperkataballisch.

Die balloelektrische Wirkung steigt bei den Alkoholen, Fettsäuren, Aminen stark an mit dem Ansteigen in der homologen Reihe. Es äußert sich also wiederum die *Traubesche* Regel. Daß der Anstieg nicht ganz so regelmäßig ist wie sonst, ist wiederum als Folge der eben mehrfach erwähnten Übereinanderlagerung zweier Einflüsse zu deuten. Gut ausgeprägt ist der Gegensatz zwischen einem aballischen, kapillarinaktiven Salz, z. B. *K*-Azetat oder Äthylaminazetat und der stark balloelektrischen Lösung, die einen Überschuß des kapillaraktiven Stoffes, Essigsäure oder Äthylamin, enthält. Versuche, wie sie *Windisch* und *Dietrich* angestellt haben (vgl. S. 84), ließen sich auf balloelektrischem Wege durchaus wiederholen. Kurzum, es lassen sich diese Erscheinungen geradezu als Beweise dafür ansehen, daß gemäß der Kapillaraktivität die Stoffe an der Grenzfläche flüssig-gasförmig adsorbiert sind, und daß die nicht oder wenig dissoziierten organischen Säuren und Amine weit kapillaraktiver sind als ihre Ionen (vgl. S. 100). Auffallend ist der äußerst starke Einfluß kleiner Stoffmengen. Die Balloelektrizität des Wassers stieg bei den Versuchen von *Christiansen* um mehrere 100% an, wenn das Wasser vorher mit einer kleinen Menge Filtrierpapier, Seide, alter Leinewand oder einem Öl in Berührung gewesen war. Wenn man einmal diese Vorgänge noch besser zu handhaben gelernt haben wird, dürfte man sie weitgehend in der Mikrochemie anwenden können.

Was die bei der Wasserfallelektrizität auftretenden Elektrizitätsträger anbetrifft, so sind sie, wie man vermuten könnte, recht mannigfaltig und

vielfach sehr groß. Nach einer erneuten Erörterung der Messungen von *Aselmann*[1]) durch *Lenard*[2]) sind die negativen Träger bei balloelektrischen Versuchen in Wasser und *NaCl*-Lösungen etwa von Molekülgröße; die positiven, die nur bei den *NaCl*-Lösungen auftreten, sind *Na*-haltig, die kleinsten nicht unter 8 $\mu\mu$ Durchmesser, die Mehrzahl von etwa 15 $\mu\mu$ Durchmesser, also wohl winzige Tröpfchen mit einem $Na^{\cdot}$-Ionüberschuß. *Lenard* hofft mit Recht, daß eine genauere Analyse dieser Träger den Bau der Oberflächenschicht bei verschiedenen Lösungen weitgehend aufklären wird.

Die Reibungselektrizität.

Es spricht viel dafür, daß bei der Reibungselektrizität für den Sinn der auftretenden Ladung der Potentialsprung mit zu berücksichtigen ist, der für die elektrokinetischen Erscheinungen maßgebend ist. Darauf deutet die Tatsache hin, daß man hierbei demselben Gegensatz von basischen und sauren Stoffen begegnet, ferner der ausgesprochenen Wirksamkeit hochmolekularer Stoffe wie der organischen Farbstoffe und Alkaloide.

Als Beispiel seien zunächst die Versuche von *Knoblauch*[3]) angeführt. Er benutzte Platten des einen festen Stoffes, auf die der andere pulverförmig gestreut wurde. Durch Drehen der Platte ließ er das Pulver abfallen, und zwar glitt es entweder von selbst herab, oder es wurde abgeklopft. Die am Elektrometer beobachtete Ladung der Platte war in beiden Fällen wesentlich die gleiche.

Seine Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen: Platten aus Stoffen, die weder merkbar sauer noch basisch sind (Platin, Paraffin), wurden ausgesprochen positiv geladen durch organische Säuren, ausgesprochen negativ durch basische Farbstoffe. Bei diesen sind die untersuchten Fälle sehr zahlreich und die Ergebnisse recht eindeutig. Negativ scheinen noch zu laden andere basische organische Stoffe (Amidol, Metol) und Basen (Bariumhydroxyd, Natronkalk). Anorganische Salze gaben keine eindeutigen Ergebnisse.

Ein Stoff, dessen Oberfläche ausgesprochen alkalisch reagiert wie Glas, lädt sich gegen weitaus die meisten Stoffe positiv. Nur die stark negativ ladenden Stoffe wie die basischen Farbstoffe erzeugen auch hier unter Umständen eine negative Ladung.

Ein Stoff, dessen Oberfläche merkbar sauer reagiert, wie Schwefel, lädt sich gegen weitaus die meisten Stoffe negativ; nur die stark positiv

[1]) Ann. d. Physik (4), **19**, 960 (19 6).
[2]) Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1914, Ab. 29, S. 16 u. folg.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 225 (1902).

ladenden Stoffe wie einige organische Säuren (Benzoesäure, Salizylsäure) erzeugen auch hier eine positive Ladung.

Werden aber die Versuchsbedingungen anders gewählt, so findet man zwar, daß sich die Stoffe wieder nach ähnlichen Klassen ordnen, aber der Sinn der Ladung ist häufig umgekehrt. So stellte *Rudge*[1]) folgende Versuche an: Der feine Staub der verschiedenen untersuchten Stoffe befand sich in einem wagerecht liegenden, isolierten Messingzylinder, der in einen Zylinder aus Drahtgewebe überging. Dieser letztere war mit einem Goldblattelektroskop verbunden. Ein Luftstrom aus einem Blasebalg trieb den Staub gegen den Zylinder. Es ließ sich nachweisen, daß sich die so beobachtete Ladung auf dem Staub befand, die entgegengesetzte in der Luft. Hierbei lud sich nun der Staub von Schwefel und anderen Nichtmetallen (wie Kohlenstoff, Silizium, Selen, Jod) positiv, ebenso die organischen Säuren, negativ dagegen die meisten Metalle, Alkaloide und andere basische Stoffe[2]).

Man wird offenbar jeden reibungselektrischen Vorgang besonders daraufhin analysieren müssen, welche elektrische Doppelschicht eigentlich zerrissen wird, wie dick unter den Versuchsbedingungen die adsorbierte Wasserhaut, wie stark die mechanische, tangential angreifende Kraft und welches die reibenden Schichten. Es ist dabei zu bedenken: Man hat zwei feste Phasen — bei den Versuchen von *Rudge* reiben sich wohl feine Teile des Staubes an gröberen, — beide Phasen tragen ihre Adsorptionsschicht, wesentlich wohl aus Wasser bestehend, in der eine diffuse Doppelschicht liegt. Ist die Schicht dick genug, so sind sogar zwei Doppelschichten vorhanden: eine an der Wandschicht des festen Stoffes, wie sie sich bei dessen Kataphorese geltend machen würde; eine an der Oberfläche der Gasseite zu, wie sie bei der Kataphorese von Gasblasen und bei den balloelektrischen Erscheinungen angenommen wird. Bei der innigen Berührung der sich reibenden Teilchen verschmelzen die Adsorptionsschichten zum Teil, bei der Reibung werden sie auseinandergerissen. Wo durch diese Scherung die Doppelschicht durchschnitten wird, ist von vornherein nicht gesagt und kann nur durch besondere Prüfung der Versuchsbedingungen festgestellt werden. Jedenfalls ist nicht schwer zu erkennen, daß je nach den Umständen die Teilchen positiv oder negativ geladen zurückbleiben können.

[1]) Phil. Mag. (6), **25**, 481 (1913).

[2]) Es konnten mit den verschiedensten Stoffen schöne *Lichtenbergsche* Figuren erhalten werden, wenn man die Staubwolke gegen eine geladene Ebonitplatte trieb.

Die Vereinigung von Strahlen, Tropfen und Blasen unter dem Einfluß elektrischer Kräfte.

Obwohl diese Erscheinung kaum die Bedeutung für die Koagulation kolloider Lösungen besitzt, wie früher in der ersten Auflage dieses Buches vermutet wurde, so verdient sie doch, kurz besprochen zu werden. Der Vorgang, um den es sich handelt, kann sich in verschiedener Form zeigen: Wenn man zwei Seifenwasserlamellen mit einem gewissen Druck aneinander preßt, so vereinigen sie sich nach längerer oder kürzerer Zeit; erteilt man der einen einen kleinen Potentialunterschied gegen die andere, so vereinigen sie sich viel rascher, schon bei mäßigen Werten der Potentialdifferenz augenblicklich[1]). Zwei dicht nebeneinander aus einer Wand horizontal austretende Flüssigkeitsstrahlen pflegen nicht bei einer Berührung ohne weiteres zusammenzufließen, sondern prallen meist voneinander ab; auch hier bewirkt ein kleiner Potentialunterschied das Zusammenfließen[2]). Trotzdem die Oberflächenspannung die gesonderten Flüssigkeitsmassen zu vereinen strebt, wirkt dem der Umstand entgegen, daß die letzte trennende Luftschicht nur schwer herausgepreßt wird. Dies hat seine Ursache darin, daß, wenn der Raum, in dem sich die Luftschicht bewegen soll, sehr eng wird, die innere Reibung der Luft immer mehr und mehr eine rasche Bewegung hemmt; diese dünne Luftschicht verhält sich daher so, als wäre sie in einem rings geschlossenen Raum, d. h. wie ein elastisches Kissen beim *Leidenfrostschen* Phänomen (vgl. S. 138). Die Richtigkeit dieser Anschauung wird dadurch bewiesen, daß sich die beiden aneinander prallenden Strahlen elektrisch als voneinander isoliert erweisen, und daß man mit optischen Interferenzversuchen das Bestehen der trennenden Luftschicht bei sich berührenden Seifenblasen dartun kann. Nun beschleunigt ein kleiner mechanischer Druck das Herausfließen der Luft, und aus dem gleichen Grunde wirken Potentialunterschiede[1]). *Kaiser* preßte eine Seifenblase gegen eine Seifenwasserlamelle und bestimmte die Größe der Berührungsfläche und die Dicke der trennenden Luftschicht. Berechnete er dann bei bekannter angelegter Potentialdifferenz die Anziehung, so ergeben sich Werte von etwa 50 dyn, wie sie sich auch bei Anwendung mechanischer Drucke als wirksam erwiesen haben. Es setzt die E. M. K. eines *Daniell*-Elementes die Zeit der Vereinigung von Blase und Lamelle auf ein Drittel herab, und dementsprechend wirken noch kleinere E. M. K. sehr deutlich. Bei der Vereinigung zweier Strahlen brachten Potentialdifferenzen von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Volt noch eine Wirkung hervor.

[1]) *Boys*, Phil. Mag. (5), **25**, 409 (1890); *E. Kaiser*, Wied. Ann. **53**, 667 (1894).
[2]) *Rayleigh*, Proc. Roy. Soc. London **28**, 406 (1879); **34**, 130 (1882).

Zu dieser Gruppe von Erscheinungen gehört weiter der gleichfalls von *Rayleigh*[1]) untersuchte Einfluß der Elektrizität auf das Zerfallen eines Flüssigkeitsstrahles in Tropfen, auf das Rollen von Tropfen auf Flüssigkeitsoberflächen u. a. m.

Ohne weiteres leuchtet ein, daß zufällige Verunreinigungen, Stäubchen usw. diese Vorgänge stark beeinflussen müssen. Nicht nur, daß elektrische Verschiedenheiten dadurch hineingebracht werden, an jeder solcher hervorragenden Stelle ist der Abstand der Flüssigkeitsmassen verkleinert, es tritt Spitzenwirkung ein, so daß elektrische Kräfte dort besonders wirksam sind. *Rayleigh* konnte zeigen, daß die häufig beobachtete zufällige Vereinigung zweier Strahlen — die sonst elektrischer Kräfte dazu bedurften — namentlich durch den in der Flüssigkeit schwebenden Staub bedingt war.

Es könnte merkwürdig scheinen, daß die Elektrizität auch bei dem Zerfallen eines einzigen Flüssigkeitsstrahles in Tropfen von Einfluß ist. Wie man vor allem bei einem senkrecht aufsteigenden Strahl sehen kann, wirken schwächere elektrische Kräfte in dem Sinne, daß der Strahl scheinbar daran verhindert wird, in Tropfen zu zerfallen. Es beruht dies aber nicht darauf, daß die Stelle, an der er in Tropfen zerfällt, an eine andere Stelle verlegt wird, sondern erklärt sich folgendermaßen: Das Zersprühen des Strahles in Tropfen hat seine Ursache darin, daß die Tropfen, in die sich der Strahl infolge der Oberflächenspannung auflöst, nicht gleich groß sind, und sich nicht gleich schnell bewegen; sie prallen daher zusammen und stoßen sich ab. Ein elektrisierter Körper beeinflußt die verschiedenen Tropfen nicht völlig gleich, sondern es entstehen je nach dem Abstand der Tropfen von dem Elektrizitätserreger, ihrer Größe usw. auf den einzelnen Tropfen selbst Potentialunterschiede; diese können dazu führen, daß örtlich entgegengesetzt geladene Stellen einander gegenüberliegen, so daß sich die Tropfen beim Zusammenprallen nicht abstoßen, sondern verschmelzen. Bei großen elektrischen Erregungen fallen diese Unterschiede in der Aufladung fort, und der Strahl zerfällt wieder, und zwar stärker, als ohne elektrische Beeinflussung, weil sich die gegenseitige Abstoßung der gleich geladenen Tropfen geltend macht.

Da die oberflächenaktiven Stoffe auch kapillarelektrisch wirksam sind (vgl. S. 382), so ist es nicht erstaunlich, daß diese das Zusammenfließen von Tropfen und Strahlen beeinflussen. *Rayleigh*[2]) erwähnt Versuche, aus

---

[1]) Loc. cit., S. 389, namentlich auch *E. F. Burton* u. *W. B. Wiegand*, Phil. Mag. (6), **23**, 148 (1912).

[2]) Proc. Roy. Soc. London **34**, 130 (1882).

denen hervorgeht, daß Fettsäuren und Milch in auffallender Weise die Vereinigung zweier Flüssigkeitsmassen begünstigen. Versuche an Lösungen der bei der Balloelektrizität so wirksamen organischen Farbstoffe liegen bisher nicht vor.

b) Die Elektrokapillarkurve.

Die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers in kapillarinaktiven wäßrigen Lösungen.

Die am frühesten näher erforschte kapillarelektrische Erscheinung ist die Wirkung des elektrischen Stromes auf die Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen wäßrige Lösungen. Sie und damit verwandte Erscheinungen sollen im folgenden als elektrokapillar bezeichnet werden.

Schon seit Beginn des neunzehnten Jahrhunderts[1]) wurden immer wieder Versuche beschrieben, bei denen die Gestalt eines Quecksilbertropfens in einer wäßrigen Lösung, also auch seine Grenzflächenspannung gegen diese Lösung, unter dem Einflusse eines elektrischen Stromes verändert wurde. Aber erst *G. Lippmann*[2]) gelang es, diese Versuche so zu gestalten, daß ein zahlenmäßiger Zusammenhang zwischen Grenzflächenspannung und elektrischer Polarisation klar hervortrat.

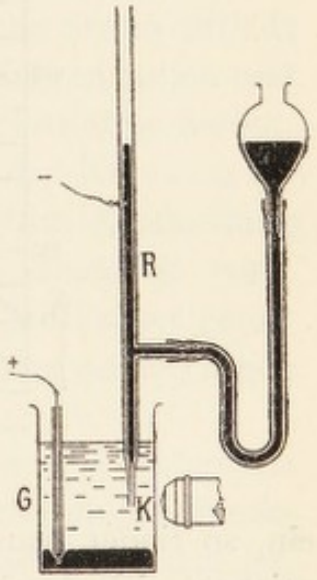


Fig. 57.

Seine Versuchsanordnung war die folgende (siehe Fig. 57): Die Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen die wäßrige Lösung wurde an einer *Hg*-Masse gemessen, die sich in einem Rohr *R* befand; dieses endete in einer feinen Spitze *K*, die in die im Becherglas *G* befindliche wäßrige Lösung tauchte. Man bestimmte die relative Größe der Grenzflächenspannung, indem man durch Steigerung oder Verminderung des Druckes das *Hg* auf eine bestimmte Stelle der Kapillare einstellte. Am Boden des Glases *G* befand sich eine *Hg*-Masse mit großer Oberfläche. Diese war mit dem positiven Pol, das *Hg* im Rohr mit dem negativen Pol einer Elektrizitätsquelle verbunden. Die kleine Elektrode ist infolge ihrer geringen Größe und der langsamen Diffusion der Ionen in dem Kapillarrohr *R* polarisierbar, die

[1]) Siehe darüber *Graetz*, Über die Bewegungserscheinungen an kapillaren Quecksilberelektroden. Diss. Breslau 1879.

[2]) Pogg. Ann. **149**, 547 (1873); Ann. d. chim. et d. phys. (5), **5**, 494 (1875); **12**, 265 (1877); Wied. Ann. **11**, 316 (1880).

große kann als unpolarisierbar angesehen werden. Es geht nicht an, die kleine Elektrode positiv zu polarisieren, weil sich der Meniskus zu stark oxydiert, und dies die Messung der Grenzflächenspannung σ_{ff} unmöglich macht.

Man hat übrigens auch andere Verfahren zur Bestimmung der Grenzflächenspannung bei derartigen Versuchen verwendet, so z. B. die Methode der Oberflächenkrümmung[1]), des Tropfengewichtes[2]) und die der großen flachen Tropfen[3]).

Trägt man die σ_{ff}-Werte, die man beim Anlegen negativer, in Volt angegebener Potentiale H an die kleine Elektrode erhält und die Gleichgewichtszuständen zugeschrieben werden dürfen, in ein Koordinatennetz

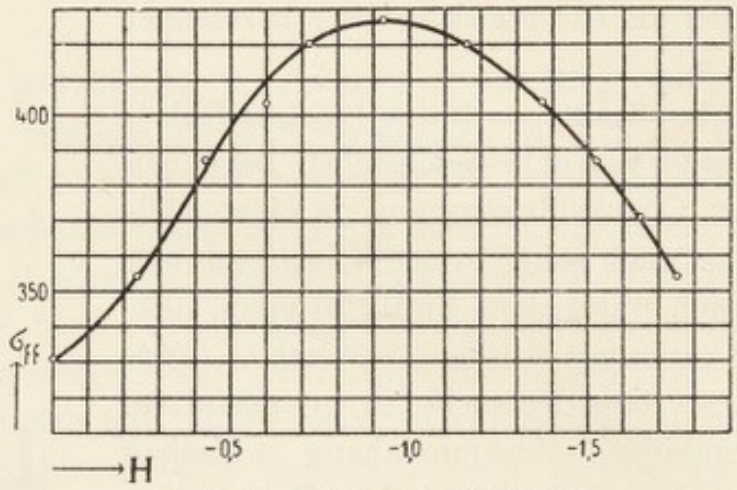


Fig. 58. Elektrokapillarkurve.

ein, so findet man die in Fig. 58 dargestellte Elektrokapillarkurve. Sie zeichnet sich durch ein gut geprägtes Maximum aus. Um ihren Verlauf zu erklären, betrachten *G. Lippmann* und *Helmholtz*[4]) die elektrische Doppelschicht an der Grenzfläche der kleinen Elektrode als einen Kondensator; sie nehmen also an, daß die von dem Strom zugeführte Elektrizitätsmenge nur dazu dient, den Kondensator aufzuladen. Die ursprünglich an der *Hg*-Oberfläche vorhandene Ladung setzt ihre Grenzflächenspannung herab, da sich die gleichgeladenen Oberflächenteile abstoßen und diese Abstoßung dem Bestreben der Grenzflächenspannung, die Grenzfläche zu verkleinern, entgegenwirkt. Verkleinert man die ursprüngliche Ladung durch Zuführung der entgegengesetzten Ladung, so nimmt die Oberflächenspannung zu. Die ursprüngliche La-

[1]) *A. König*, Wied. Ann. **16**, 1 (1882).
[2]) *Kučera*, Ann. d. Physik (4), **11**, 529, 698 (1903).
[3]) *Gouy*, Ann. d. Physique (9), **6**, 5 (1916).
[4]) Gesamm. Abh. I, S. 925; ferner *König*, siehe [1]).

dung muß positiv sein, da die Zufuhr von negativer Elektrizität die Grenzflächenspannung erhöht. σ_{ff} erreicht ein Maximum, sobald die Ladung den Wert o erreicht. Erteilt man bei noch stärkerer Polarisation dem *Hg* eine negative Ladung, so bedingt diese wiederum aus dem gleichen Grunde eine Verkleinerung des σ_{ff}.

Es wird also die Grenzflächenspannung einseitig als Funktion der Polarisation aufgefaßt, ohne daß irgendwelche Einflüsse der gelösten Stoffe auf die Grenzflächenspannung berücksichtigt werden; die Adsorption wird vernachlässigt. *E. Warburg*[1]) hat eine andere Theorie dieser Erscheinung entwickelt: Er nimmt keine aufladende Wirkung des Stromes an, sondern berücksichtigt allein die durch ihn an der Elektrode bewirkten Konzentrationsänderungen. Wohl aber betrachtet er die Adsorption als wesentlich, und zwar die der *Hg*-Salze; deren positive Adsorption bedinge, daß das ursprüngliche σ_{ff} des *Hg* so klein ist. Der elektrische Strom entlädt die *Hg*-Ionen des adsorbierten Salzes, verringert dessen Konzentration und ruft so die Zunahme des σ_{ff} mit wachsender negativer Polarisation hervor. Um den auf das Maximum folgenden absteigenden Ast der Kurve zu erklären, nehmen *E. Warburg* und *G. Meyer*[2]) an, daß durch Abscheidung von H_2 und durch Amalgambildung das σ_{ff} wieder erniedrigt wird. *G. Meyer*[3]) weist darauf hin, daß die Alkalimetalle in Quecksilber gelöst schon in kleinen Konzentrationen die Grenzflächenspannung des *Hg* gegen Alkalisalzlösungen herabsetzen.

Nernst[4]) hat dann vom Standpunkte seiner Theorie des Potentials von Metallen in Lösungen den Verlauf der Elektrokapillarkurve des Quecksilbers erörtert. Da eine Quecksilberelektrode stark positiv geladen ist, wenn die Merkuroion-Konzentration der Lösung groß ist, diese Ladung abnimmt und schließlich negativ wird, wenn die Merkuroion-Konzentration der Lösung genügend stark abnimmt, so sollte auch das σ_{ff} bei abnehmender Merkuroion-Konzentration durch ein Maximum gehen und dann abnehmen, wenn eben die Grenzflächenspannung in der erwarteten Weise eine Funktion des Potentials ist. σ_{ff} zeigte in der Tat das erwartete Verhalten: Es ging durch ein Maximum und nahm dann ab, wenn man von einer Merkuronitratlösung ausgehend die Merkuroion-Konzentration einmal durch Zusatz von *Cl'*-Ion, dann durch Zusatz von *CNK* stark verringerte.

---

[1]) Wied. Ann. **38**, 321 (1889); **41**, 1 (1890).

[2]) Wied. Ann. **45**, 508 (1892); **53**, 845 (1894); **56**, 680 (1896); **67**, 433 (1899).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 315 (1910); bezüglich der Oberflächenspannung von Amalgamen siehe noch *F. Schmidt* [Ann. d. Physik (4), **39**, 1108 (1912)].

[4]) Beilage z. Wied. Ann. **58** (1896); Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 29 (1897).

Wie aber *F. Krüger*[1]) hervorhebt, verhält sich die *Nernstsche* Doppelschicht beim Stromdurchgang zum Teil als Kondensator, denn da sich je nach der Merkuroion-Konzentration in der Lösung die Flächendichte der Elektrizität auf der *Hg*-Oberfläche ändert, so müssen entsprechend Merkuroionen in die Oberfläche ein- oder aus ihr austreten, d. h. ein Teil des Stromes dient dazu, die Ladung dieser Oberfläche wie bei einem Kondensator zu verändern. Die *Lippmann-Helmholtzsche* Theorie bleibt bestehen, nur daß statt der Ladung Merkuroionen zu- oder abgeführt werden.

Nun ist es aber zweifellos unrichtig, die Adsorption kapillaraktiver Elektrolyte und Nichtelektrolyte, so wie es in diesen Theorien geschieht, schlechtweg zu vernachlässigen. Wie man von anderen Grenzflächen her weiß, ist die von den kapillaraktiven Stoffen ausgeübte Veränderung der Grenzflächenspannung so groß oder noch größer als diejenige, die hier allein der Kondensatorwirkung oder dem Austausch der Merkuroionen zugeschrieben wird. Es muß also durchaus die gewöhnliche Adsorption aller vorhandenen Stoffe eingeführt werden, wie es von *Gouy*[2]) und gleichzeitig in der ersten Auflage dieses Buches geschehen ist.

Es gibt aber Grenzfälle, in denen man die unmittelbare Veränderung des σ_{ff} durch gelöste Stoffe neben der elektrischen Veränderung vernachlässigen kann, nämlich bei den kapillarinaktiven Lösungen. Dies sind die verdünnten Lösungen vieler anorganischer Elektrolyte, namentlich der Karbonate, Phosphate, Sulfate, Nitrate der Alkalimetalle; Quecksilber in einer KNO_3-Lösung darf als gutes Beispiel für einen derartigen Grenzfall gelten. Bei diesem kann man unbedenklich die thermodynamische Betrachtung durchführen, die nach *G. Lippmann* und *Helmholtz* quantitativ den Zusammenhang zwischen σ_{ff} und der Ladung der Oberfläche e wiedergibt, wie sie oben qualitativ ausgesprochen wurde.

Man vergrößert die Grenzfläche der kleinen Elektrode ω um $d\omega$ und leistet die Arbeit $-\sigma_{ff} d\omega$. Dabei soll die Ladung der Elektrode e ungeändert bleiben, der Potentialsprung ε der Doppelschicht, die Phasengrenzkraft, nimmt aber den Wert $\varepsilon - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \omega} d\omega$ an: Es sinkt ja das Potential, wenn die Grenzfläche vergrößert wird. Lädt man nun weiter um de auf, so leistet man die Arbeit $\left(\varepsilon - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \omega} . d\omega .\right) de$; hierdurch wird $\omega + d\omega$ nicht geändert, wohl aber wird σ_{ff} zu $\sigma_{ff} + \frac{\partial \sigma_{ff}}{\partial e} . de$. Jetzt wird die

[1]) Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. z. Göttingen 1904.

[2]) Vor allem Ann. d. chim. et d. phys. (7), **29**, 145 (1903); (8), **8**, 291 (1906); (8), **9**, 75 (1906).

Fläche auf die alte Größe ω gebracht und dabei die Arbeit $\left(\sigma_{ff} + \frac{\partial \sigma_{ff}}{\partial e} \cdot d e\right) d \omega$ gewonnen. Schließlich entzieht man der Fläche, die wieder das Potential ε angenommen hat, die Ladung $d e$ und gewinnt die Arbeit $+ \varepsilon \cdot d e$. Da die Summe der Arbeiten bei diesem isothermen Vorgang null sein muß, so ergibt sich

$$\frac{\partial \sigma_{ff}}{\partial \varepsilon} = - \frac{\partial e}{\partial \omega} = - \mathfrak{e}, \tag{1}$$

wo $\mathfrak{e}$ die elektrische Ladung der Flächeneinheit ist.

Das Maximum der σ_{ff}-ε-Kurve wird erreicht, wenn $\frac{\partial \sigma_{ff}}{\partial \varepsilon} = - \mathfrak{e} = 0$ und damit auch $\varepsilon = 0$ ist.

Bei dieser Betrachtung wird nur die Ladung der einen Belegung der Doppelschicht berücksichtigt, und zwar die in dem Quecksilber befindliche. Man muß aber annehmen, daß die andere in der Elektrolytlösung liegende Belegung im gleichen Sinne wirkt[1]). Denn es wurde ja für die an der Grenzfläche vorhandene Doppelschicht angenommen (vgl. S. 328), daß unmittelbar an der zweiten Phase eine festhaftende Wasserhaut sitzt, in der zum Teil die zweite Belegung der diffusen Doppelschicht enthalten ist. Die Eigenschaften der Grenzfläche und damit auch der Grenzflächenspannung setzen sich also notwendig aus denen der Oberfläche des Quecksilbers und der anhaftenden Wasserhaut zusammen. Berücksichtigt man dies, so ist die abstoßende Wirkung doppelt so groß und man hat mit der Gleichung

$$\frac{\partial \sigma_{ff}}{\partial \varepsilon} = - 2 \mathfrak{e} \tag{2}$$

zu rechnen. Schreibt man mit *Lippmann* dem Kondensator eine konstante Kapazität q zu, so ist $\mathfrak{e} = q \cdot \varepsilon$, und es läßt sich Gleichung (2) integrieren

$$\sigma_{\max} - \sigma_{ff} = q \cdot \varepsilon^2. \tag{3}$$

Man findet also die Gleichung einer Parabel, die symmetrisch zu der durch die maximale Grenzflächenspannung $\sigma_{\max}$ gehenden Achse liegt.

Daß in Grenzfällen Gleichung (3) weitgehend erfüllt ist, konnten *F. Krüger* und *Krumreich*[2]) zeigen. Sie nahmen die Kurve auf für Quecksilber in einer 1-normalen KNO_3-Lösung, in der sich also unter Einwirkung des Luftsauerstoffes etwas $HgNO_3$ bzw. Produkte seiner Hydrolyse gebildet hatten. KNO_3 ist an Hg-Grenzflächen wenig kapillaraktiv, ebenso

[1]) *F. Krüger* u. *Krumreich*, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 620 (1913).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 617 (1913).

scheint $HgNO_3$ unter den Hg-Salzen das wenigst aktive zu sein. Es ist auch wenig komplex. Fig. 59 läßt erkennen, wie gut sich die beobachtete Parabel — die ausgezogene Kurve — mit der berechneten — der gestrichelten — deckt. In ihr sind die Ordinaten die angewandten Druckhöhen der Hg-Säule $h - h_0$, die den σ_{ff}-Werten proportional sind. Die Abszissen sind die von außen angelegten polarisierenden Spannungen H in Volt. Aus diesen Messungen ergibt sich eine Polarisationskapazität q von

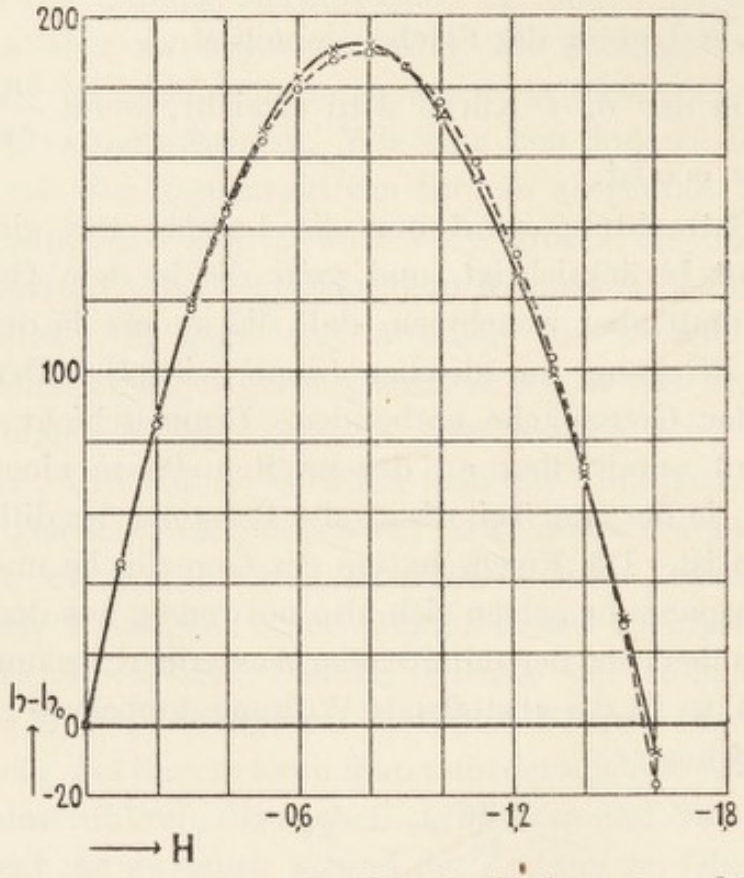


Fig. 59. Theoretische und experimentelle Elektrokapillarkurve in wäßriger KNO_3-Lösung.

13,5 Mikrofarad. *F. Krüger*[1]) hatte früher aus elektrischen Eigenschwingungen polarisierter Hg-Zellen in guter Übereinstimmung etwa 13 Mikrofarad gefunden.

Man darf also fast mit Sicherheit annehmen, daß in den kapillarinaktiven Elektrolytlösungen die Verhältnisse weitgehend so liegen, wie es die *Lippmann-Helmholtzsche* Theorie verlangt: Die Doppelschicht verhält sich wie ein Kondensator, im Maximum der Elektrokapillarkurve hat man die Ladung null, das Quecksilber trägt auf dem ansteigenden Ast eine positive Ladung, auf dem absteigenden eine negative. Für die verschiedenen kapillarinaktiven Elektrolytlösungen sind die σ_{ff}-ε-Kurven (bzw. σ_{ff}-H-Kurven) nur insofern verschieden, als sie verschiedene Anfangspunkte

[1]) Ann. d. Physik (4), **21**, 701 (1906).

haben, da die ursprüngliche Ladung des *Hg* in den verschiedenen Lösungen verschieden ist; sie lassen sich also durch Parallelverschiebung zur Deckung bringen. Das gleiche gilt, wenn sich nur die Konzentration der Elektrolytlösung ändert. Der Wert des σ_{max} beträgt nach *Gouy* 426,7 dyn/cm bei 18°[1]).

Von Folgerungen aus diesen Ladungsverhältnissen der $\sigma_{//}$-ε-Kurve sei eine von *Pellat*[2]) bestätigte erwähnt: Im Maximum, wo die Ladung null ist, bedingt eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Grenzfläche des Quecksilbers keinen elektrischen Strom zwischen dieser Grenzfläche und einer anderen Elektrode, wohl aber tritt ein Strom auf, wenn sich die veränderliche *Hg*-Fläche ihrer Spannung nach auf dem positiven oder negativen Ast befindet, weil die Grenzfläche bei der Vergrößerung aufgeladen werden muß, bei der Verkleinerung Ladung abgibt. Der Strom hat auf beiden Ästen entgegengesetztes Vorzeichen.

Die Veränderung der $\sigma_{//}$-ε-Kurve mit der Temperatur ist gering[3]).

Die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers in kapillaraktiven wäßrigen Lösungen.

Hat man kapillaraktive Lösungen, so sollen zwei Möglichkeiten unterschieden werden:

1. Kapillaraktive Lösungen von Nichtelektrolyten wie Alkoholen, Aminen, Phenolen usw. Da deren reine Lösungen zu schlechte Leiter sind, hat *Gouy*[4]) bei seinen Versuchen stets einen kapillarinaktiven Elektrolyten hinzugefügt, meist Na_2SO_4.
2. Lösungen kapillaraktiver Elektrolyte.

Man darf am ehesten erwarten, den Einfluß der Adsorption kapillaraktiver Stoffe reinlich herauszuschälen, wenn die Ladung der *Hg*-Grenzfläche null ist, wenn man sich also im Maximum der $\sigma_{//}$-ε-Kurve befindet. In der Tat findet man, wenn man die Veränderlichkeit des σ_{max} von der Natur und Konzentration kapillaraktiver Stoffe an Elektrolyten verfolgt, in vollem Umfang alle Erscheinungen wieder, die einem früher an der Grenzfläche flüssig-gasförmig und fest-flüssig begegnet sind. Es muß dies,

[1]) Ann. de phys. (9), **6**, 25 (1916).

[2]) Compt. rend. **104**, 1099 (1887).

[3]) Siehe *G. Lippmann*, Ann. d. chim. et d. phys. (5), **12**, 275 (1877); *Paschen*, Wied. Ann. **39**, 64 (1890); *Cantor*, Wied. Ann. **47**, 418 (1892); *Kandidow*, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 707 (1913), zit. n. Chem. Zentralbl. 1913, II, 1541.

[4]) Loc. cit., S. 394.

wie eben bemerkt wurde, notwendig erwartet werden, wenn die Wasserhaut, die den oberflächenaktiven Stoff enthält, der Quecksilberfläche fest anhaftet.

1. Die Erniedrigung des σ_{max} in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der gelösten Stoffe läßt sich nach der *Szyszkowskischen* Formel (siehe S. 85)

$$\Delta = \frac{\sigma_{max_M} - \sigma_{max_L}}{\sigma_{max_M}} = \mathfrak{b} \ln \left(\frac{c}{\mathfrak{c}} + 1 \right)$$

berechnen. Als Beispiel sei die Erniedrigung durch Pyridin aufgeführt; die Lösung war bezüglich Na_2SO_4 normal.

Tabelle 90.

Erniedrigung des σ_{max} von Quecksilber gegen eine wäßrige Na_2SO_4-Lösung durch Pyridin.

$\mathfrak{b} = 0{,}02416$; $\mathfrak{c} = 0{,}02122$.

c des Pyridins (Mol. i. L.)	σ_{max} (beobachtet)	σ_{max} (berechnet)
$\frac{1}{\infty}$	426,7	426,7
0,010	422	423
0,100	409	409
0,333	397	398
1,000	387	387

2. Beim Aufsteigen in einer homologen Reihe gilt die *Traubesche* Regel. Da nur wenige Stoffe von *Gouy* in einer größeren Zahl von Konzentrationen gemessen worden sind, man also für sie die c-Werte der *Szyszkowskischen* Formel nicht auswerten kann, wohl aber mehrere Stoffe in einer bestimmten gleichen Konzentration, so sind in der nachfolgenden Tabelle die q-Werte (vgl. S. 90) verglichen.

Tabelle 91.

Traubesche Regel für die Erniedrigung des σ_{max} von Quecksilber gegen wäßrige Na_2SO_4-Lösung durch Alkohole.

Stoff	Konzentration	$\Delta = \sigma_{max\,M} - \sigma_{max\,L}$	q
Methylalkohol . . .	1 mol.	0,006	—
Äthylalkohol	»	0,021	3,5
n-Propylalkohol . . .	»	0,071	3,4
Tertiärer Butylalkohol .	0,1 mol.	0,017	—
Tertiärer Amylalkohol .	»	0,051	3,0

3. Aromatische und hochmolekulare Stoffe erniedrigen das σ_{max} stärker als aliphatische, wie bei der Adsorption an Kohle und anderen Adsorbentien. Tab. 92 gibt eine Reihe Beispiele für dieses Verhalten.

Tabelle 92.
Veränderung des σ_{max} von Quecksilber gegen eine wäßrige Na_2SO_4-Lösung durch organische Stoffe.

Stoff	c (in Molen)	$\Delta\sigma_{max}$ (in Prozenten)
Äthylalkohol	1	— 2,1
Tert. Butylalkohol	0,1	— 5,1
Isobutylenglykol	0,1	— 1,0
Mannit	0,1	— 0,6
Rohrzucker	0,1	— 2,9
Phenol	0,1	— 8,6
Essigsäure	1	— 1,8
Na-Azetat	1	— 0,5
Oxalsäure	0,5	— 1,3
K-Oxalat	0,5	+ 0,1
Zitronensäure	0,1	— 1,7
Benzoesäure	0,01	— 5,2
Salizylsäure	0,011	— 6,8
Tetraäthylammoniumhydroxyd	0,1	— 0,1
Triäthylamin	0,1	— 7,4
Triäthylaminsulfat	0,1	— 0,6
Isoamylamin	0,1	— 6,5
Isoamylaminsulfat	0,1	— 0,8
Anilin	0,01	— 3,9
Anilinsulfat	0,01	— 0,3
Pyridin	0,01	— 4,6
Pyridinsulfat	0,01	— 0,8
Amygdalin	0,1	— 9,4

4. Die vollständige σ_{max}-c-Kurve hat einen Verlauf, wie er auf S. 75 beschrieben wurde: Es wird schon in verhältnismäßig kleinen Konzentrationen ein Wert des σ erreicht, der sich von dem des reinen Stoffes nur wenig unterscheidet; so ist z. B. das σ_{max} in einer konzentrierteren wäßrigen Lösung des tertiären Amylalkohols bzw. Pyridins u. a. wenig von dem σ_{max} im reinen Alkohol bzw. Pyridin usw. verschieden. Dem entspricht es ferner, daß, wenn *Gouy* die adsorbierte Menge a nach der *Gibbs-schen* Adsorptionsformel aus den σ_{max}-c-Kurven berechnet, ein Maximum, eine Adsorptionssättigung, erreicht wird und eine Abnahme der adsor-

bierten Menge bei noch höheren Konzentrationen eintritt; man hat den auf S. 243, Fig. 35, geschilderten Verlauf.

5. Mit wachsender Temperatur sinkt die erniedrigende Wirkung kapillaraktiver Stoffe, wie das auch für ihre Wirkung an anderen Grenzflächen bekannt ist.

Der kapillaraktive Stoff erniedrigt nicht bloß das σ_{max}, sondern er verschiebt es auch. Die Elektrokapillarkurve 2 in Fig. 60 bei Gegenwart des kapillaraktiven Amylalkohols zeigt das Maximum nicht bei der gleichen Spannung wie die Elektrokapillarkurve 1 in der reinen Lösung.

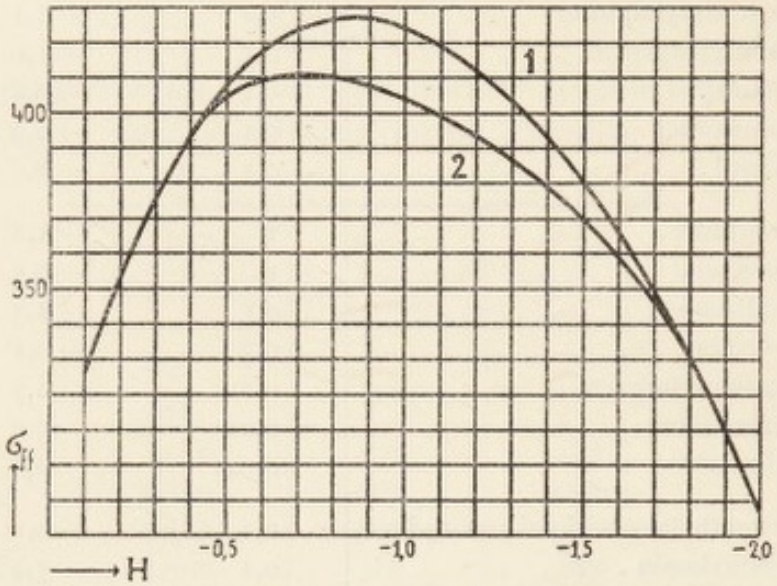


Fig. 60. Verschiebung der Elektrokapillarkurve durch Amylalkohol.

In vielen Fällen (bei den Alkoholen, Aldehyden u. a.) ist das Maximum nach dem positiven Ast der $\sigma_{//}$-ε-Kurve verschoben, bei anderen (bei Phenolen, organischen Halogenabkömmlingen u. a.) nach dem negativen. Es geht deshalb nicht an, dies auf Grund des Einflusses zu erklären, den die Veränderung der Dielektrizitätskonstante auf einen plattenförmigen Kondensator von der Oberfläche ω und dem Abstande δ nach der Gleichung

$$e = \frac{\varepsilon D}{4 \pi \omega \delta}$$

ausübt. Denn da die Dielektrizitätskonstante der in Frage kommenden organischen Stoffe durchweg erheblich kleiner ist als die des Wassers, so würde diese Gleichung nur eine Veränderung im Sinne einer Verkleinerung der Ladung voraussehen lassen, keine Verschiebung, sei es nach dem positiven oder nach dem negativen Ast.

Man muß vielmehr annehmen, daß durch den organischen Stoff die Potentialkurve der Phasengrenzkraft ε, soweit sie im Sinne der Theorie

der diffusen Doppelschicht in die Flüssigkeit hineinreicht, in ihrem Verlauf einschneidend verändert wird. Nun hängt $\sigma_{//}$ keineswegs allein von dem Zahlenwert der Phasengrenzkraft ε ab — von der zunächst angenommen werden soll, daß der organische Stoff sie nicht verändert, auch nicht infolge der Veränderung der Dielektrizitätskonstante —, sondern notwendig auch vom Verlauf der Potentialkurve in der an dem Quecksilber haftenden Schicht der wäßrigen Lösung. Legt man die gleiche E. M. K. von außen an, wie bei Abwesenheit des organischen Stoffes, so wird dadurch nicht ohne weiteres der durch den organischen Stoff bedingte Verlauf der Potentialkurve ausgeglichen. Man erreicht deshalb auch nicht denselben Wert des $\sigma_{//}$ wie bei Abwesenheit des genannten Stoffes. Es ist also auch das Maximum verschoben. Da es sowohl nach dem positiven wie nach dem negativen Ast der Kurve verschoben sein kann, so muß auch der Verlauf der Potentialkurve von dem organischen Stoff in polar entgegengesetzter Weise beeinflußt werden können.

Es ist überraschend, daß organische Nichtelektrolyte derart wirken. Man muß, um dies zu erklären, mit *Gouy*[1]) annehmen, daß der kapillaraktive dielektrische Nichtelektrolyt durch die Adsorptionskräfte, sei es in positivem oder negativem Sinne, polarisiert wird; es handelt sich dabei wohl sicher um eine Gleichrichtung der Moleküle an der Grenzfläche, die eine Gruppe der *Hg*-Seite zukehren, eine andere der Wasserseite; wie erfolgreich *Langmuir* und *Harkins* diese Auffassung auf andere Erscheinungen angewandt haben, wird an anderer Stelle (vgl. S. 431) erörtert. Jedenfalls ist dies eine neue Wirkung, wie sie in der bisher entwickelten Theorie der Kapillarelektrizität noch nicht enthalten war; sie soll als elektrotonisch bezeichnet werden. Ein Zusammenhang mit der Doppelbrechung, die organische Stoffe im elektrischen Felde erfahren und den man als möglich vermuten möchte, besteht anscheinend nicht. Denn bezüglich der elektrischen Doppelbrechung sind z. B. Benzaldehyd und Paraldehyd ausgesprochene Gegensätze, Benzaldehyd ist stark positiv, Paraldehyd stark negativ doppelbrechend[2]); das Maximum der Elektrokapillarkurve ist aber nach *Gouy*[3]) bei beiden nach dem positiven Ast verschoben.

Betrachtet man den Einfluß der Nichtelektrolyte auf die beiden Äste der $\sigma_{//}$-ε-Kurve, so lehrt Fig. 60, daß in gewisser Entfernung vom Maximum sowohl der positive wie der negative Ast der Kurve 2 mit denen der Kurve 1 zusammenfallen. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß auf diesen

[1]) Ann. de phys. (9), **7**, 125 (1917).

[2]) Siehe *A. Lippmann*, Elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten. Diss. Leipzig 1912. S. 167—168.

[3]) Ann. d. chim. et d. phys. (8), **8**, 325—326 (1906).

Ästen das Quecksilber stärker geladen, die Doppelschicht dementsprechend (vgl. S. 345) viel weniger dick ist; dort finden sich nur Merkuroionen oder die in der Lösung vorherrschenden Anionen der Quecksilberoberfläche gegenüber, zwischen beiden Belegungen liegen keine Moleküle des organischen Nichtelektrolyten, die den Potentialverlauf ändern könnten.

Hier ist wiederum (vgl. S. 377) zu beachten, daß sich der Einfluß der Fremdstoffe auf die Elektrokapillarkurve sehr wohl in Konzentrationen bemerkbar machen kann, in denen die gewöhnlichen elektrokinetischen Vorgänge praktisch verschwinden; die Doppelschicht ist noch dick genug, jene Beeinflussung der Elektrokapillarkurve zuzulassen, aber nicht mehr dick genug, um sich bei der Elektrokinese zu äußern. Ganz abgesehen davon, daß man bei der Elektrokinese infolge der größeren Leitfähigkeit konzentrierter Lösungen nur kleine Potentialdifferenzen mißt, während bei der Elektrokapillarkurve dieser Einfluß der Leitfähigkeit nicht zu berücksichtigen ist.

Ehe auf die Elektrolyte mit kapillaraktiven Ionen eingegangen wird, sei das Verhalten der Elektrolyte allgemein, auch der kapillarinaktiven, zusammenfassend betrachtet. Wie bei der Oberflächenspannung Wasser-Luft und der Adsorption durch Kohle und andere Adsorbentien begegnet man bei der Beeinflussung des σ_{max} durch Elektrolyte der lyotropen Folge (vgl. S. 78); bei den Anionen der Reihe

$$CO_3,\ PO_4,\ SO_4 > Cl > NO_3 > CNS,\ J,$$

bei den Kationen

$$Li > Na > K.$$

Tabelle 93.

Veränderung des σ_{max} von Quecksilber in wäßrigen Lösungen anorganischer Elektrolyte in 1-mol. Lösung [1]).

	H (in Prozenten)	*Li* (in Prozenten)	*Na* (in Prozenten)	*K* (in Prozenten)	NH_4 (in Prozenten)
J	— 6,2	— 6,2	— 6,3	— 6,0	—
CNS . . .	— 4,7	—	— 4,2	— 4,4	— 4,7
Br	— 2,5	— 2,2	— 2,1	— 2,1	— 3,3
NO_3 . . .	— 1,5	— 1,2	— 1,1	— 1,2	—
Cl	— 0,9	— 0,6	— 0,6	— 0,6	—
SO_4 . . .	— 0,3	+ 0,1	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,2
HPO_4. . .	— 0,2	—	—	+ 0,3	—
CO_3 . . .	—	—	+ 0,2	+ 0,3	—

[1]) Nach Messungen von *Gouy* (loc. cit., S. 394).

Fig. 61 läßt erkennen, wie bei den kapillarinaktiven Phosphaten, Karbonaten, Sulfaten der Anstieg des σ_{max} mit der Konzentration, die in Mol i. L. angegeben ist, in verdünnter Lösung so gut wie geradlinig erfolgt, wie dies auch für viele kapillarinaktive Elektrolyte für die Oberflächenspannung des Wassers gilt (vgl. S. 77). Die wohl bekannte, weit größere kapillaraktive Wirkung der Säuren und Alkalien, verglichen mit der ihrer Salze (vgl. S. 82) ist aus Tabelle 92 und 93 zu ersehen.

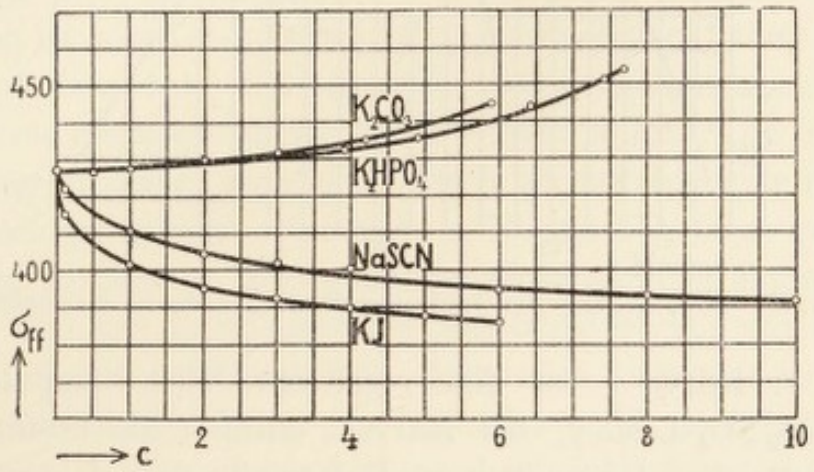


Fig. 61. Veränderung des Maximums der Elektrokapillarkurve durch Salze.

Bei den Elektrolyten mit kapillaraktiven Ionen hat man ähnliche Verhältnisse wie bei kapillaraktiven Nichtelektrolyten. Nur braucht man, um die Verschiebung des Maximums zu erklären, nicht auf einen elektrotonischen Einfluß zurückzugreifen, sondern es versteht sich ohne weiteres, daß durch die Verteilung, die die Ionen des kapillaraktiven Elektrolyten erfahren, der Verlauf der Potentialkurve in der Grenzfläche verändert und das Maximum verschoben wird. Bei den kapillaraktiven Ionen läßt sich auch der Sinn voraussagen, in dem die Verschiebung bewirkt wird. Ist das Anion kapillaraktiv, so wird auf dem positiven, aufsteigenden Ast der Elektrokapillarkurve die in das Wasser fallende Belegung der diffusen Doppelschicht in ausgezeichneter Weise an diesen Anionen reicher sein. Es wird also die Grenzflächenspannung und damit der genannte Kurvenast stark erniedrigt, ebenso das Gebiet des Maximums, und nur auf dem negativen, absteigenden Ast, wo schließlich bei großen Ladungen die kapillarinaktiven Kationen in der Wasserbelegung überwiegen müssen, verschwindet die Erniedrigung des σ_{ff} durch die Anionen, und die Kurve deckt sich dann mit der in Lösung kapillarinaktiver Salze gefundenen. Fig. 62 *a* zeigt neben der regelrechten Elektrokapillarkurve 1 mit einer 1-molaren Na_2SO_4-Lösung die Kurve 2, bei der die Lösung neben diesem Salze in einer Konzentration von 0,01 Mol merklich kapillaraktives NaJ enthielt. Symme-

trisch umgekehrt liegt es im Fall eines kapillaraktiven Kations. Der negative Ast wird stark erniedrigt, ebenso das Maximum; unverändert bleibt der aufsteigende positive Ast. Entsprechend hat man das Gegen-

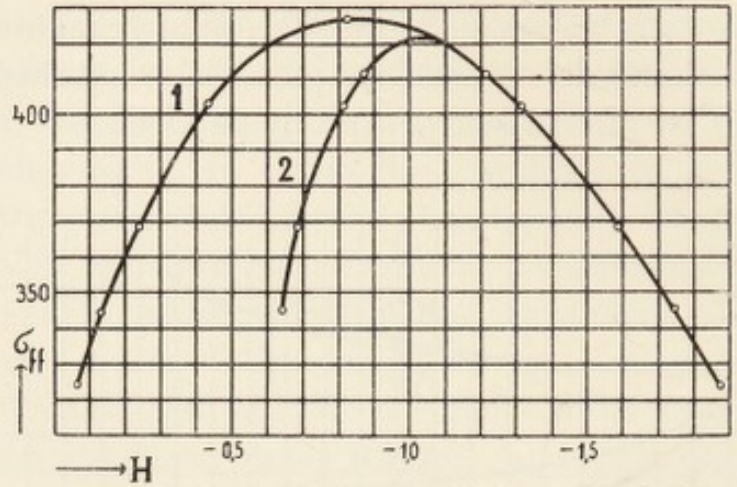


Fig. 62a. Verschiebung der Elektrokapillarkurve durch Natriumjodid.

bild Fig. 62 *b*: Kurve 1 ist eine regelrechte Elektrokapillarkurve mit 0,5-molarer H_2SO_4-Lösung, bei Kurve 2 enthielt die Lösung außer der Säure in der gleichen Konzentration Kaffein in einer Konzentration von

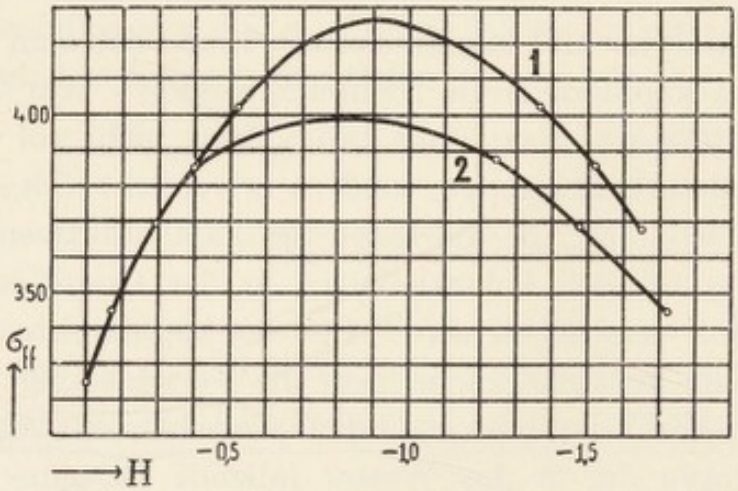


Fig. 62b. Verschiebung der Elektrokapillarkurve durch Kaffeïn.

0,01 Mol. Im Einklang mit dieser Auffassung verschieben saure Farbstoffe das Maximum nach dem negativen Ast zu, basische nach dem positiven[1]).

Der Sinn der Ladung, den das Maximum der Elektrokapillarkurve in Lösungen kapillaraktiver Ionen zeigt, läßt sich auch folgendermaßen erkennen: Im Maximum der Elektrokapillarkurve darf bei einer Veränderung des Potentialsprunges, etwa bei einer Vergrößerung der *Hg*-Fläche,

[1]) *Freundlich* u. Frl. *Wreschner*, Kolloidzeitschr. **28**, 250 (1921).

keine Änderung des σ_{ff} und damit keine Änderung der Konzentration der Lösung statthaben. Hat man z. B. kapillaraktive Anionen, so muß das *Hg* im Maximum eine negative Ladung tragen, um dem Adsorptionsbestreben dem Anion gegenüber und der dadurch etwa bedingten Veränderung der Konzentration in der Lösung das Gegengewicht zu halten. Bei kapillaraktiven Kationen muß das Quecksilber entsprechend im Maximum eine positive Ladung tragen.

In einem Punkt besteht ein Gegensatz zwischen Elektrolyten mit kapillaraktiven Ionen und kapillaraktiven Nichtelektrolyten. Bei den kapillaraktiven Ionen ist kein Grund vorhanden, weshalb nicht die Grenzflächenspannung auf dem Aste mit entgegengesetzter Ladung auch bei großen Ladungen noch merklich herabgesetzt werden sollte. Die in das Wasser fallende Belegung kann auch dann reich an entgegengesetzt geladenen kapillaraktiven Ionen sein. Man sieht z. B. aus Fig. 62 *a*, wie der positive Ast von vornherein, also auch bei einer größeren Ladung, stark erniedrigt ist. Bei den kapillaraktiven Nichtelektrolyten war dies, wie erinnerlich (vgl. S. 401), nicht der Fall. Bei großen Ladungen war die Grenzschicht verhältnismäßig ärmer an Nichtelektrolyt, weil ja das kapillarinaktive Ion entgegengesetzter Ladung dort reichlicher vorhanden ist und die Dicke der Doppelschicht kleiner. Eine Eigentümlichkeit, die aus diesem Verhalten folgt, ist, daß die Breite der σ_{ff}-ε-Kurve, d. h. die Differenz der E. M. K. $(H_2 - H_1)$ für ein gegebenes σ_{ff}, bei einem kapillaraktiven Ion kleiner ist als bei der unveränderten Elektrokapillarkurve.

Im allgemeinen wird der erniedrigende und verschiebende Einfluß, den ein kapillaraktives Ion auf die Elektrokapillarkurve ausübt, um so ausgesprochener sein, je stärker adsorbierbar es ist. Dies schließt aber nicht aus, daß es Ionen geben könnte, die auch eine elektrotonische Wirkung zeigen. Bei diesen würde die Veränderung der Elektrokapillarkurve nicht ohne weiteres aus der Adsorbierbarkeit des Ions abzuleiten sein.

Die Abhängigkeit von kapillaraktiven Stoffen, wie man sie bei der Elektrokapillarkurve findet, steht in bemerkenswerter Weise zwischen der Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentialsprunges von diesen Stoffen und der Abhängigkeit, den die Potentialdifferenzen zeigen, die man transversal in galvanischen Ketten mißt. Bei den elektrokinetischen Vorgängen kommt es allein auf die in die wäßrige Phase fallende Belegung und damit auf den Potentialsprung ζ an. Es überwiegen die kapillaren Eigenschaften der Elektrolyte. Das für die Phasengrenzkraft ε maßgebende Ion (Metallion des Elektrodenmetalls, $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ion beim Glas usw.) tritt zurück. Bei den galvanischen Ketten begegnet man umgekehrt nur diesem Einfluß des für die Phasengrenzkraft maßgebenden Ions; der des kapillaraktiven

Stoffes macht sich nicht geltend (vgl. S. 340). Bei der Elektrokapillarkurve wird aber die Grenzflächenspannung von beiden Einflüssen berührt: Das Merkuroion ist wichtig, weil von ihm ε abhängt und dieses die Grenzflächenspannung verändert. Aber die kapillaraktiven Stoffe sind nicht einflußlos; an der wäßrigen Grenzschicht angereichert, erniedrigen sie das σ_{ff} und sind noch in elektrischer Hinsicht wirksam, weil sie für den Verlauf der Potentialkurve in der wäßrigen Phase maßgebend sind und die Grenzflächenspannung auch hiervon abhängt.

Die Bestimmung von Einzelpotentialsprüngen mit Hilfe von Elektrokapillarkurven und Tropfelektroden.

Nach *Helmholtz*'[1]) Vorgang wies *W. Ostwald*[2]) entschieden darauf hin, daß man mit Hilfe der Elektrokapillarkurve einzelne Potentialsprünge an einer Elektrode und damit den absoluten Nullpunkt des Potentials bestimmen könne, während die Messung von galvanischen Ketten ja immer nur die Summe von mindestens zwei Potentialsprüngen ergibt. Wenn in der auf Fig. 57 wiedergegebenen Anordnung der Potentialsprung an der kleinen Elektrode im Maximum der σ_{ff}-ε-Kurve null ist, so muß die von außen angelegte E. M. K. dem einzig noch übrigbleibenden Potentialsprung gleich sein, dem zwischen der großen *Hg*-Elektrode und der Lösung. Man mißt also diesen Einzelpotentialsprung, wenn man die E. M. K. bestimmt, die nötig ist, um das *Hg* bis zum σ_{max} aufzuladen. Aus den vorangehenden Betrachtungen geht hervor, daß dies nur für kapillarinaktive Lösungen gelten kann, bei denen tatsächlich beim Maximum des σ_{ff} die Spannung null an der Quecksilberoberfläche herrscht. In der Tat zeigt die nachfolgende Tabelle, daß für die Kette mit kapillarinaktiven Lösungen

$$Hg \mid Hg_2SO_4 \parallel Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

die Differenz der Einzelpotentialsprünge ε_1 und ε_2 mit der unmittelbar gegebenen E. M. K. der Kette E übereinstimmt. Die Differenz der Einzelpotentialsprünge ist nichts anderes als der horizontale Abstand der Maxima der Elektrokapillarkurven voneinander, die man je in den beiden Elektrodenlösungen mißt.

Diese Betrachtung gilt nicht für kapillaraktive Lösungen. Hier ist die Ladung im Maximum der σ_{ff}-ε-Kurve nicht null, sondern dieses ist je nach der Natur des kapillaraktiven Stoffes bzw. Ions nach dem positiven oder negativen Ast verschoben. Die E. M. K., die man zum Aufladen bis zum

---

[1]) Siehe *A. König*, Wied. Ann. **16**, 35 (1882).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 583 (1887).

Tabelle 94.
Einzelpotentialsprünge aus Elektrokapillarkurven und E.M.K. galvanischer Ketten [1]).

Kette	ε_1 Einzelpotentialsprung der ersten Elektrode (in Volt)	ε_2 Einzelpotentialsprung der zweiten Elektrode (in Volt)	$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$	E (beob.)
$Hg \mid Hg_2SO_4 \parallel Hg_2Cl_2 \mid Hg$	— 0,926	— 0,560	— 0,366	— 0,369
$Hg \mid KCl \parallel KJ \mid Hg$ . .	— 0,560	— 0,437	— 0,123	— 0,348 (!)
$Hg \mid KCl \parallel KCNS \mid Hg$.	— 0,560	— 0,534	— 0,026	— 0,172 (!)
$Hg \mid KCl \mid Na_2S \mid Hg$.	— 0,560	+ 0,030	— 0,590	— 1,006 (!)

σ_{max} nötig hat, gibt also in diesem Fall nicht den Einzelpotentialsprung. Tab. 94 zeigt, daß bei Ketten mit kapillaraktiven Ionen tatsächlich große Abweichungen eintreten.

Nun geht aber aus dem früher Ausgeführten hervor, daß ein kapillaraktives Ion seinen störenden Einfluß nicht auf den ganzen Verlauf der σ_{ff}-ε-Kurve ausübt; bei einem kapillaraktiven Anion z. B. bleibt der negative absteigende Ast unbeeinflußt. Hat man also Elektrokapillarkurven des *Hg* gegen zwei Lösungen mit verschiedenen kapillaraktiven Anionen, so liegen die negativen Äste so, wie sie auch in kapillarinaktiven Lösungen liegen würden. Der horizontale Abstand der beiden Kurven, wie er eben durch die verschiedene Merkuroionkonzentration der Lösung bedingt ist, und wie er bei strenger Geltung der *Lippmann-Helmholtz-Nernstschen* Theorie in kapillarinaktiven Lösungen für den ganzen Verlauf der Kurve herrschen sollte, ist also nur zwischen den negativen Ästen der regelrechte. Es sollte also die

Tabelle 95.
Horizontaler Abstand der absteigenden Äste von Elektrokapillarkurven in Lösungen mit kapillaraktivem Anion und E.M.K. galvanischer Ketten.

Kette	Horizontaler Abstand der absteigenden Äste von Elektrokapillarkurven in beiden Lösungen (in Volt)	E (beob.)
Hg | 0,5 norm. KCl-Lsg. ‖ 0,5 norm. KJ-Lsg. | Hg	— 0,399	— 0,394
Hg | 1,0 » KCl- » ‖ 1,0 » $KCNS$- » | Hg	— 0,169	— 0,167
Hg | 1,0 » KCl- » ‖ 1,0 » Na_2S- » | Hg	— 0,939	— 0,959

[1]) Nach Messungen von *Rothmund* [Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 1 (1894)].

E. M. K. der Kette diesem Abstand gleich sein, auch wenn der Abstand der Maxima infolge des Einflusses der kapillaraktiven Ionen nicht mit dieser E. M. K. übereinstimmt. Tab. 95 lehrt nach Versuchen von *S. W. J. Smith*[1]), daß dies durchaus zutrifft.

Als man noch nicht wußte, worauf der Einfluß der kapillaraktiven Stoffe auf die $\sigma_{//}$-ε-Kurve beruhte, suchte man nach anderen kapillarelektrischen Anordnungen, die die Einzelpotentialsprünge zu messen erlauben sollten, ohne durch diese Störungen beeinträchtigt zu sein. Schon *Helmholtz*[2]) war zu der Auffassung gelangt, daß eine Tropfelektrode, bei der *Hg* in feinem Strahl in eine Elektrolytlösung eintritt und dort in Tropfen zerfällt, sehr nahe die Ladung null habe, und zwar nahm er an, daß eine etwaige Aufladung langsam erfolge, und daß daher die Verteilung der von vornherein vorhandenen kleinen Ladung auf die große frisch erzeugte Grenzfläche des *Hg* die Kleinheit ihrer Ladung bedinge. Hat eine Tropfelektrode die Ladung null, so sollte eine gleiche, in derselben Lösung ruhende *Hg*-Elektrode gegen die Tropfelektrode dieselbe Potentialdifferenz zeigen, wie sie nötig ist, um das *Hg* in der gleichen Lösung bis zum σ_{max} zu polarisieren. Bei kapillarinaktiven Lösungen bestätigte sich diese Erwartung, wie nachfolgende, Versuchen von *Paschen*[3]) entnommene Tabelle zeigt.

Tabelle 96.

Vergleich der Einzelpotentialsprünge auf Grund der Elektrokapillarkurven und der Tropfelektroden.

Lösung	E.M.K., die bis zum σ_{max} auflädt (in Volt)	Potentialdifferenz: ruhende Elektrode-Tropfelektrode (in Volt)
Hg in 1 mol. *HCl*-Lösung .	— 0,560	— 0,557 bis — 0,561
Hg in 0,1 » *NaCl*- » .	— 0,560	— 0,557
Hg in 0,1 » *KBr*- » .	— 0,494	— 0,493

Die Voraussetzungen, auf denen *Helmholtz* fußte, waren aber nur zum Teil zutreffend. Zunächst fand *Paschen*[4]), daß es nicht darauf ankommt, eine vorhandene Ladung durch Dehnung der *Hg*-Fläche zu verkleinern,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 433 (1900).

[2]) Loc. cit., S. 392.

[3]) Wied. Ann. **43**, 585 (1891); von *Paschen* sind folgende Abhandlungen über elektrokapillare Vorgänge veröffentlicht worden: Wied. Ann. **39**, 43 (1890); **40**, 36 (1890); **41**, 42, 177, 186, 801, 899 (1890); **43**, 568 (1891).

[4]) Wied. Ann. **41**, 801 (1890).

sondern vielmehr den *Hg*-Strahl so kurz mit der Lösung in Berührung zu bringen, daß sich die rasch erfolgende Aufladung nicht ausbilden kann. Die Tropfelektrode gibt in kapillarinaktiven Lösungen Werte, die mit den aus der $\sigma_{//}$-ε-Kurve abgeleiteten übereinstimmen, wenn der Strahl gerade dort, wo er sich in Tropfen zerteilt, in die Lösung tritt. Dies wird verständlich auf Grund der Theorie der Tropfelektrode, wie sie *Nernst* entsprechend seiner Theorie der Elektrokapillarkurve (vgl. S. 393) durchgeführt hat. Die frische Grenzfläche des in die Lösung tretenden Quecksilberstrahls belädt sich, sie entzieht demgemäß der Lösung Merkuroionen oder gibt solche an sie ab. Die Lösung muß also an der Eintrittsstelle des Strahls so lange an Merkuroionen verarmen oder sich an ihnen anreichern, bis kein Austauschbestreben mehr vorhanden ist, bis sich also der osmotische Druck und der ihm entgegenstehende Lösungsdruck des Quecksilbers als gleich groß die Wage halten. Dann ist aber nach der *Nernstschen* Theorie die Phasengrenzkraft des Metalls

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Pi}{P} = 0$$

(wo Π der Lösungsdruck des Metalls, P der osmotische Druck in der Lösung ist).

Diese Betrachtung ist nur richtig, wenn der Lösung an der Eintrittsstelle des Strahls nicht immer von neuem durch Diffusion oder Konvektion Merkuroionen zugeführt werden und das *Hg* dadurch depolarisiert wird. Deshalb ist es vorteilhaft, wenn der *Hg*-Strahl selbst auf einer möglichst kurzen Strecke und Zeit mit der Lösung in Berührung steht. Es folgt aus dieser Theorie, daß Quecksilbersalz von der tropfenden Elektrode zur ruhenden übergeführt werden muß. Jeder frisch in die Lösung tretende Tropfen lädt sich auf, d. h. es schlagen sich in der Regel Merkuroionen auf ihm nieder; und da eine Trennung von Kation und Anion nicht stattfinden kann, ist jeder Tropfen mit einer Anionenschicht umhüllt. Unten, wo die Quecksilbertropfen zusammenfließen, tritt das mitgenommene Salz in die Lösung; oben nimmt die Konzentration ab, während sie unten zunimmt. Man hätte also infolge der Wirkung der Phasengrenzkraft eine »elektrische Adsorption« des Merkurosalzes durch die Quecksilberfläche; sie würde sich von der gewöhnlichen Adsorption dadurch unterscheiden, daß für sie die Konzentration an Merkuroion maßgebend ist, und daß sie bei sehr kleinen Konzentrationen an Mercuroionen negativ ist. Die Adsorptionsisotherme wäre also ganz anders gestaltet. *Palmaer*[1]) konnte in der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 265 (1898); **28**, 257 (1899); **39**, 664 (1901).

Tat zeigen, daß ein derartiges Mitführen von Merkurosalz durch die Tropfen der Elektrode statthat.

Aber dies gilt alles nur für kapillarinaktive Lösungen. Bei Lösungen kapillaraktiver Ionen begegnet man den gleichen Abweichungen wie bei der σ_{ff}-ε-Kurve, und zwar sind sie, wie *Paschen*[1]) zuerst gezeigt hat, auch zahlenmäßig gleich. Die Potentialdifferenz zwischen einer Tropfelektrode in der Lösung eines kapillaraktiven Ions und der in einer kapillarinaktiven Lösung ist ebenso groß wie der zwischen den σ_{max}-Werten in der kapillaraktiven Lösung und der kapillarinaktiven, natürlich unter Berücksichtigung der durch die verschiedenen Werte der ursprünglichen Ladung in beiden Lösungen bedingten regelrechten Verschiebung. Mit anderen Worten: Die Tropfelektrode trägt dieselbe Ladung wie das Quecksilber mit dem σ_{max}-Wert in der gleichen Lösung.

Dies läßt sich folgendermaßen deuten: Die frische *Hg*-Fläche nimmt nicht bloß *Hg*-Ionen auf (oder gibt solche ab), sondern adsorbiert auch die kapillaraktiven Ionen. Daß dies für kapillaraktive Anionen wie Kationen gilt, beweisen die auf S. 124 beschriebenen Versuche *Patricks*. An der Eintrittsstelle des Strahls wird, wie eben erörtert, ein Zustand angestrebt, bei dem die Ladung des *Hg* der Adsorption des gleich geladenen Ions die Wage hält. Dies ist aber die gleiche Voraussetzung, die auf S. 404 als Bedingung für das σ_{max} in kapillaraktiven Lösungen angesehen wurde.

An dieser Sachlage wird nichts geändert, wenn man mit *Palmaer*[2]) die Zusammensetzung der Lösung so wählt, daß kein elektrischer Strom von der Tropfelektrode zur ruhenden fließt. Er nimmt an, daß dann beide Elektroden in einer solchen Null-Lösung das Potential null haben. Dies trifft aber nicht zu, wie *S. W. J. Smith* und *Moss*[3]) zeigen, sondern verschiedene Null-Lösungen haben ähnliche Potentialdifferenzen gegeneinander wie die Tropfelektroden. In einer Null-Lösung hat nur die Tropfelektrode das gleiche Potential wie die ruhende. Für beide gilt also die Bedingung wie für die Übereinstimmung der Ladung der Tropfelektrode mit der des *Hg* beim σ_{max}: Ladung und Adsorptionsbestreben halten sich die Wage.

Zusammenfassend läßt sich sagen: In kapillarinaktiven Lösungen kann man sowohl aus der σ_{ff}-ε-Kurve wie mit Hilfe der Tropfelektrode Einzelpotentialsprünge bestimmen, bei kapillaraktiven Lösungen ergeben sich für beide die gleichen Abweichungen. Der absolute Nullpunkt des elek-

---

[1]) Loc. cit., S. 408; siehe auch *S. W. J. Smith* u. *Moss*, Phil. Mag. (6), **15**, 478 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 129 (1907).

[3]) Loc. cit., unter [1]).

trischen Potentials, der sich aus Messungen in kapillarinaktiven Lösungen ergibt, liegt bei einem Wert von etwa — 0,57 Volt gegen die Zehntelkalomel-Elektrode, wie ihn *W. Ostwald* schon gefunden hat.

Weitere elektrokapillare Erscheinungen an Quecksilbergrenzflächen.

H. G. Möller[1]) hat die Größe des Randwinkels α, den eine auf einem *Hg*-Meniskus sitzende Wasserstoffblase bildet (siehe Fig. 63), in ihrer Abhängigkeit von der negativen Polarisation des *Hg* verfolgt. Der maximale Wert des α fiel mit dem σ_{max} zusammen. Dies steht im Einklang mit dem, was man erwarten möchte. Nimmt man an, daß der Randwinkel einem Gleichgewichtszustand entspricht, so gilt nach S. 135

$$\sigma'_A - \sigma'_B = \sigma_{ff} \cos \alpha$$

wo σ'_A und σ'_B die für das Gleichgewicht geltenden Oberflächenspannungen von Quecksilber und der wäßrigen Lösung gegen Luft sind, σ_{ff} die Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen die Lösung.

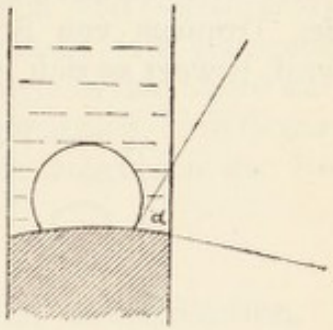


Fig. 63.

Nun werden die Oberflächenspannungen durch die Polarisation praktisch nicht geändert. Es geht dies aus Untersuchungen von *Barnett*[2]) hervor. Er durchmusterte zunächst die etwa verwendbaren und von früheren Forschern benutzten Verfahren und zeigte, daß sie meistens ungeeignet sind; bei den großen Potentialdifferenzen, die man nötig hat, bedingt die unmittelbare mechanische Wirkung der Elektrizität, Abstoßung von den Gefäßwänden usw., Veränderungen in der Steighöhe, dem Tropfengewicht usf., so daß man aus diesen Werten keinen Schluß auf die Oberflächenspannung ziehen kann. Nur die Methode der Oberflächenwellen (vgl. S. 20) ist ziemlich unbedenklich; man kann die Oberfläche der Flüssigkeit als die eine Platte eines Kondensators, eine ihr entgegengesetzte Metallschicht als die andere benutzen und kann Störungen durch Elektrisieren der Gefäßwände u. dgl. vermeiden. Allerdings ist insofern ein unmittelbarer elektrostatischer Einfluß zu berücksichtigen, als sich die gleich geladenen Wellenberge abstoßen und so eine scheinbare Verkleinerung der Oberflächenspannung bedingen; dieser Einfluß läßt sich aber in Rechnung setzen. Es ergaben die sorgfältigen Versuche von *Barnett* und *Merritt*[3]), daß die Oberflächenspannung durch elektrostatische Aufladung innerhalb

[1]) Ann. d. Physik (4), **25**, 725 (1908).
[2]) Physic. Rev. **6**, 257 (1898).
[3]) Physic. Rev. **10**, 65 (1900).

der Fehlergrenzen nicht verändert wird. Es ist also $\sigma'_A - \sigma'_B$ bei wachsender Polarisation so gut wie konstant. Damit aber auch $\sigma_{//} \cdot \cos \alpha$ konstant ist, muß α zugleich mit $\sigma_{//}$ einen maximalen Wert haben.

Eine weitere Folge aus der Gestalt der Elektrokapillarkurve sind die namentlich von *Christiansen*[1]) untersuchten Bewegungserscheinungen, die ein in einer wäßrigen Lösung befindlicher *Hg*-Tropfen zeigt, wenn man einen elektrischen Strom durch ihn hindurchtreten läßt. Ist der Tropfen wie in einer KNO_3-Lösung zunächst positiv geladen, so wird er bei Stromstärken von etwa 10 Milliampère eiförmig; an der Eintrittsstelle des Stromes, wo der Tropfen negativ geladen wird, wächst das σ, der Tropfen spitzt sich zu, an der Austrittsstelle, wo das σ kleiner wird, flacht er sich ab. Da das *Hg* an der Oberfläche des Tropfens von Stellen kleinerer zu solchen größerer Spannung gezogen wird, bewegt es sich von dem abgestumpften Ende zum zugespitzten, was man

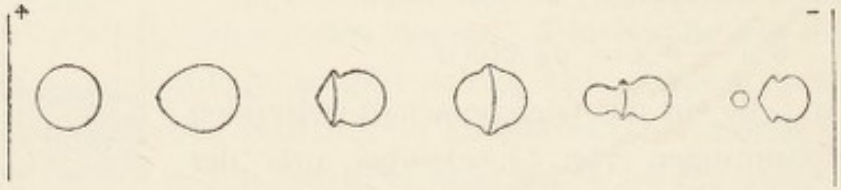


Fig. 64.

an Stäubchen erkennen kann, die auf der Oberfläche des *Hg* sitzen. Infolge des Satzes von Aktion und Reaktion bewegt sich der ganze Tropfen im Gegensinn, also zum negativen Pol hin.

Bei größeren Stromstärken von etwa 20 Milliampère entsteht in der Nähe des spitzen Endes ein ringförmiger Wulst, der sich mit steigender Stromstärke nach der Mitte des Tropfens zu bewegt und immer ausgeprägter wird, bis bei einer Stromstärke von etwa 33 Milliampère ein kleiner Tropfen am spitzen Ende vom größeren abgetrennt wird (vgl. Fig. 64). Von einer gewissen Polarisation an wird am spitzen Ende das σ_{max} erreicht, bei noch höheren Polarisationen wandert die Zone des σ_{max} auf dem Tropfen weiter, da sich ja zwischen dem negativen Potentialwert am spitzen Ende des Tropfens und dem positiven am stumpfen alle zwischenliegenden Werte des Potentials auf der dazwischenliegenden Oberfläche ringförmig verteilen; am Ring mit dem Potential null hat das σ seinen Maximalwert, die Oberfläche krümmt sich dort am stärksten, es entsteht ein Wulst. Von beiden Enden bewegt sich das *Hg* zum Wulst hin, und die Gegenbewegung kann lebhaft genug werden, daß ein Tropfen am Ende abgerissen wird. Steigt die Stromstärke noch weiter, so wird zwar σ_{max} am Wulst nicht größer, sondern bleibt unverändert; da aber das σ an beiden Enden noch kleiner wird, so ist das Gefälle des σ auf beiden Seiten noch steiler, der Wulst dadurch stärker kragenförmig, und es erfolgt schließlich die Abtrennung eines Tropfens. Diese Erscheinung ist das Gegenstück zu der auf S. 122 beschriebenen; dort die Erniedrigung des σ eines Öltröpfchens durch eine Seifenlösung auf einer einem Äquator entsprechenden Linie, hier die

[1]) Ann. d. Physik (4), **12**, 1072 (1903).

Steigerung des σ auf einer entsprechenden Linie bei einem Quecksilbertropfen bis zum Maximum der Grenzflächenspannung. Hat das *Hg* in einer anderen Elektrolytlösung (etwa einer konzentrierten *KCN*-Lösung) von vornherein eine negative Ladung, so kehren sich die Erscheinungen in entsprechender Weise um.

Zu dieser Gruppe von Vorgängen gehören auch jene oft beschriebenen Bewegungen eines Quecksilbertropfens, der z. B. in einer Säurelösung einseitig mit etwas Kaliumbichromat in Berührung kommt[1]). Der Tropfen bewegt sich erst dem Kaliumbichromat zu, entfernt sich dann wieder und pendelt unregelmäßig hin und her. Es rührt dies daher, daß das Quecksilber, wo es mit dem Chromat in Berührung kommt, oxydiert wird; dabei verringert sich seine Spannung. Wie bei den obenerwähnten Versuchen von *Christiansen* bewegt sich der Tropfen in dem Sinne, daß die Oberfläche mit geringerer Spannung vorn ist. Nun löst sich aber das gebildete Oxyd in der Säure auf, die angegriffenen Stellen der Oberfläche werden wieder metallisch, ihre Grenzflächenspannungen größer als die anderer Stellen, und so kehrt sich der Bewegungssinn um.

Die elektrokapillaren Erscheinungen an anderen Grenzflächen.

Von verschiedenen Forschern[2]) sind Elektrokapillarkurven an Amalgamen gemessen worden. Bekanntlich verhalten sich Amalgame von Metallen, die unedler sind als *Hg*, von einem gewissen Gehalt aufwärts elektromotorisch so wie die reinen Metalle. In kapillarinaktiven Elektrolytlösungen und solange das Metall nicht mit der Lösung reagiert, sollte also die E. M. K., die nötig ist, um das Amalgam bis zum σ_{max} zu polarisieren, gleich dem Potentialsprung sein, den das Metall der betreffenden Lösung besitzt. Die Amalgame geben in der Tat in Elektrolytlösungen ähnliche σ_{ff}-ε-Kurven wie *Hg*, und die erwartete Beziehung ist für Metalle wie Blei, Wismut, Kupfer in beträchtlichem Maße erfüllt, in viel geringerem Maße bei Amalgamen von Metallen, die Säuren zersetzen.

Auch an geschmolzenen Metallen und Legierungen unter wäßrigen Lösungen oder geschmolzenen Salzen hat man ähnliche σ_{ff}-ε-Kurven mit einem ausgesprochenen Maximum beobachtet[3]), ohne daß sich in theoretischer Hinsicht etwas Neues ergeben hätte.

---

[1]) Siehe z. B. *Bernstein*, Pflüg. Arch. **80**, 628 (1900); auch *Quincke*, Wied. Ann. **35**, 580 (1888).

[2]) *Rothmund*, loc. cit., S. 407; *G. Meyer*, Wied. Ann. **53**, 845 (1894); **56**, 680 (1895).

[3]) *Paschen*, Wied. Ann. **40**, 36 (1890); *Luggin*, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 694 (1895); *Vining*, Ann. d. chim. et d. phys. (8), **9**, 272 (1905); *v. Hevesy* u. *R. Lorenz*, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 443 (1910). *Luggin* und *v. Hevesy* u. *Lorenz* haben auch Quecksilber und geschmolzenes Blei gegen geschmolzene Salze untersucht.

H. G. Möller[1]) hat das auf S. 411 beschriebene Verfahren, die Bestimmung der Größe des Randwinkels an einer Wasserstoffblase, die einer Metallfläche aufsitzt, unter dem Einfluß der Polarisation zu verfolgen, auf andere Metallelektroden übertragen. Bei Nickel-, Kupfer- und Silberelektroden in $^1/_{10}$-normaler H_2SO_4-Lösung erhielt er eine Randwinkel-Polarisationskurve mit einem Maximum. Nach der Betrachtung auf S. 412 sollte dies Maximum mit dem σ_{max} zusammenfallen und damit dem Nullpunkt des elektrischen Potentials entsprechen. In der Tat lag es in all diesen Fällen bei etwa — 0,60 Volt gegen die Zehntelkalomelelektrode in befriedigender Übereinstimmung mit dem Wert von — 0,57, der an der Elektrokapillarkurve des Quecksilbers gemessen wurde (vgl. S. 411).

Auch durch Übertragen der auf S. 397 beschriebenen Versuche von *Pellat* auf andere Metalle läßt sich ein Verfahren zur Messung von Einzelpotentialsprüngen ableiten: Man polarisiert einen Metalldraht in einer Lösung, dehnt ihn und prüft, ob sich eine Polarisation findet, bei der infolge der Dehnung kein Strom zwischen dem Draht und einer anderen in der Lösung befindlichen unpolarisierbaren Elektrode fließt. In kapillarinaktiven Lösungen sollte der Draht bei dieser Polarisation die Ladung null haben. *Krouchkoll*[2]) fand bei derartigen Versuchen solche Nullpunkte und eine Umkehr des Vorzeichens beim Dehnen des Drahtes, und die in dieser Weise gemessenen Einzelpotentialsprünge stimmten nicht unbefriedigend mit den E. M. K. von Ketten überein, die unter ähnlichen Versuchsbedingungen gemessen worden waren.

Als Kehrbild zu diesen Versuchen, bei denen umgekehrt durch eine äußere E. M. K. das Dehnen bzw. Zusammenziehen einer Elektrode hervorgerufen wird, erwähnt *Krouchkoll* einen Versuch von *Gouy*. Dieser tauchte ein dünnes, einseitig mit einer isolierenden Schicht überzogenes, zu einer Spirale gerolltes Goldblatt in eine Elektrolytlösung und polarisierte es gegen eine zweite Elektrode. Bei positiver Beladung streckte sich das Blatt, bei negativer rollte es sich noch stärker zusammen: Ein Zeichen, daß das Gold positiv gegen die Lösung geladen war. In all diesen Versuchen verändert man transversal die Phasengrenzkraft ε.

Ist wie bisher die eine Phase ein Metall, so liegen die Bedingungen theoretisch wie experimentell verhältnismäßig einfach. Theoretisch, weil nur eine Ionenart, die Kationen — bevorzugt nur das Kation des betreffen-

---

[1]) Loc. cit., S. 411; ferner Ann. d. Physik (4), **27**, 665 (1908) und Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 226 (1908).

[2]) Ann. d. chim. et d. phys. (**6**), **17**, 129 (1889).

den Metalls —, aus der einen Phase in die andere tritt. An der Grenzfläche zweier anderer Flüssigkeiten — etwa einer wäßrigen Lösung und einer organischen Flüssigkeit — muß man dagegen, wie dies bezüglich des Zusammenhangs von Phasengrenzkraft und elektrokinetischem Potentialsprung schon erörtert wurde (siehe S. 376), mit dem Übertreten und der Verteilung aller vorhandenen Ionenarten rechnen. Experimentell, weil es leicht ist, der metallischen Phase ein bestimmtes Potential zu erteilen, was bei schlechter leitenden Flüssigkeiten weit schwieriger ist.

Es wurden deshalb in dieser Richtung nur wenige Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, daß man ähnliche Erscheinungen beobachten kann wie an der Grenzfläche Quecksilber - wäßrige Lösung. *Krouchkoll*[1]) stellte ein *Lippmannsches* Kapillarelektrometer zusammen mit Äthyläther, der mit Uranylnitrat gesättigt war, als der einen Phase, und einer gleichfalls gesättigten wäßrigen Lösung desselben Stoffes. Er fand eine σ_{ff}-ε-Kurve mit einem Maximum, wenn der positive Pol in die wäßrige, der negative in die ätherische Lösung tauchte. Ähnlich verhielt sich ein System Schwefelkohlenstoff - angesäuertes Wasser. Ferner beschrieb *v. Lerch*[2]) Gestaltsänderungen und Bewegungen eines Benzoltropfens in wäßrigen Elektrolytlösungen, wie sie *Christiansen* (vgl. S. 412) an Quecksilbertropfen beschrieben hat. Wie schon auf S. 376 bemerkt wurde, genügen die bisherigen Untersuchungen noch nicht, um Sicheres über die Phasengrenzkräfte an der Grenzfläche organischer Flüssigkeiten gegen wäßrige Lösungen auszusagen. Die Verteilung der Ionen ist fraglos wichtig, nur hat man sie bisher nicht zuverlässig messen können. Ebensowenig ist klar, wieweit die Adsorption der Ionen (und der nicht dissoziierten Stoffe) zu berücksichtigen ist. Ferner ist zu bedenken, daß die verschiedenen Beweglichkeiten der Ionen in beiden Phasen beim Durchgang eines Stromes an der Grenzfläche Konzentrationsänderungen bedingen, die ihrerseits die Grenzflächenspannung beeinflussen müssen.

Es verdient nur noch betont zu werden, daß es in elektromotorischer Hinsicht nicht gleichgültig ist, ob eine Trennungsfläche zwischen zwei verschieden konzentrierten Lösungen im gleichen Lösungsmittel stetig oder möglichst unstetig verläuft. *Chanoz*[3]) untersuchte Ketten folgender Art:

$$A - B \quad B - A$$

Umkehrbare Elektrode	wäßrige	wäßrige	wäßrige	Umkehrbare Elektrode
Zn in $ZnSO_4$-Lösung	Lösung A	Lösung B	Lösung A	Zn in $ZnSO_4$-Lösung

[1]) Loc. cit., S. 414; ähnliche Versuche stellte auch *Kandidow*, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 587 (1913) an.

[2]) Loc. cit., S. 117.

[3]) Ann. d. l'Université de Lyon, Heft 18 (1906).

Die Anordnung war völlig symmetrisch, nur, daß z. B. die Grenzfläche $A - B$ durchaus stetig war, die Grenzfläche $B - A$ möglichst unstetig: Lösung A floß bei letzterer in einem Strahle in Lösung B hinein. War B reines Wasser, A die wäßrige Lösung eines reinen Elektrolyten mit nur zwei Ionen, so wurde keine E. M. K. beobachtet; wohl aber fanden sich Kräfte bis zu 100 Millivolt und mehr, wenn Lösung A mehr als einen Elektrolyten enthielt, deren Ionen sich merklich durch die Wanderungsgeschwindigkeit unterschieden, z. B. die Lösung einer Säure mit einem Salz. Der Sinn der E. M. K. war derart, als ob an der unstetigen Grenzfläche das rasch wandernde $H^{\cdot}$-Ion die Schicht, in die es eindringt, stärker positiv lädt als an der stetigen. Da die rasch wandernden Ionen auch stark adsorbiert werden, ist es nicht ausgeschlossen, daß die Adsorption das anfängliche, reichliche Eindringen des wirksamen Ions bedingt. Versuche mit kapillaraktiven Farbstoffionen liegen leider nicht vor. Jedenfalls muß man mit einem derartigen Einfluß auch bei Tropfelektroden rechnen, und es ist nicht ausgeschlossen, daß gewisse Eigentümlichkeiten, die *Kučera*[1]) an der $\sigma_{//}$-ε-Kurve des Quecksilbers beobachtet hat, als er das $\sigma_{//}$ nach einem mehr dynamischen Meßverfahren maß, auf diese Erscheinung zurückzuführen sind.

c) Einfluß der Adsorption bei elektrolytischen Vorgängen.

Die bei der Elektrolyse auftretenden Vorgänge an den Elektroden sind bekanntlich von großer Mannigfaltigkeit. Der Einfluß der Diffusion und der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, der Bildung fester Deckschichten auf den Elektroden und der Legierungen mit den Elektrodenmetallen ist schon eingehend verfolgt worden. Es sind nun auch Erscheinungen bekannt, bei denen man einen Einfluß der Adsorption anzunehmen geneigt ist.

So beschreibt *Le Blanc*[2]) Fälle, bei denen die Polarisation an Metallelektroden (*Cu*-, *Ni*- und *Fe*-Elektroden) und die bei Oxydations- und Reduktionselektroden (Ferro-Ferri-, Thallo-Thalli-, Cero-Ceri-) durch kapillaraktive Stoffe wie Strychnin und Brucin oder durch kolloid gelöste wie Gelatine gesteigert wird.

In keinem bisher untersuchten Fall ist die Rolle des Fremdstoffes so genau geprüft worden, daß man entscheiden könnte, welcher Art sein Einfluß sei. Daß es sich um eine Adsorption handelt, ist wahrscheinlich, da man es einmal mit kapillaraktiven Stoffen zu tun hat. Es spricht ferner

---

[1]) Loc. cit., S. 392.

[2]) Abhandl. d. deutsch Bunsen-Ges., Nr. 3 (1910).

auch die Beobachtung *Le Blancs*[1]) dafür, daß bei der Elektrolyse von Ferro-Ferrisulfatlösung an Goldelektroden der polarisationssteigernde Einfluß des Strychnins bei Erhöhung der Temperatur auf 80° erheblich abnimmt, und bei gewöhnlicher Temperatur in alter Stärke zurückkehrt. Dies spricht wohl gegen die von *Foerster*[2]) für möglich gehaltene Bildung von Deckschichten. Allerdings wäre der Nachweis, daß hierbei die *Traubesche* Regel für den Fremdstoffeinfluß gilt, noch recht willkommen.

Sollte es sich um eine Adsorption handeln, so könnte sie in verschiedener Weise wirken. Einmal kann es sich um die auf S. 194 erörterte Verdrängung drehen: Die Zahl der adsorbierten Moleküle im Adsorptionsraum der Elektroden soll angenähert konstant sein. Ein stark adsorbierbarer Stoff wird also die Konzentration der anderen Molekelarten stark herabdrücken und so eine Polarisation verursachen können. Es ist dies eine Anschauung, die namentlich von *Reichinstein*[3]) vertreten wird.

Es ist natürlich auch möglich, daß sich die für die chemische Polarisation maßgebende Elektrodenreaktion unmittelbar an der Elektrode abspielt, und daß der adsorbierte Stoff eine Schicht bildet, die die Diffusion hemmt. Man hätte es also mit Bedingungen zu tun, wie bei der Oxydation des SO_2 an Platin (vgl. S. 197) oder des Phenylthioharnstoffes an Kohle (vgl. S. 311).

Und schließlich könnte der adsorbierte Stoff auch unmittelbar mit einem der Stoffe reagieren, die an der Elektrodenreaktion beteiligt sind, und so dessen Konzentration verringern.

Reichinstein[4]) bemerkt, daß ein ähnlicher, hemmender Einfluß von Fremdstoffen auch bei anderen Oxydations- und Reduktionsvorgängen beobachtet wird, so bei der Auflösung vieler Metalle in oxydierend wirkenden Lösungen (Nickel in einer Chromsäure-Schwefelsäurelösung), beim Rosten des Eisens u. a. m.

Auch die Überspannung hat *H. G. Möller*[5]) durchaus als kapillarchemischen Vorgang deuten wollen. Sie besteht bekanntlich darin, daß sich ein Gas bei der Elektrolyse nicht bei dem Potential abscheidet, das sich aus der Umkehrbarkeit des Vorganges berechnen läßt, sondern bei einem viel höheren. *Möller* nimmt an, daß in der Überspannung allein die Arbeit steckt, um das Gas in der Grenzschicht der Elektrode bis zu einer solchen

[1]) Abhandl. d. deutsch. Bunsen-Ges., Nr. 3, S. 36 (1910).
[2]) Elektrochem. wäßriger Lösungen. Leipzig 1915. S. 736.
[3]) Loc. cit., S. 194.
[4]) Loc. cit., S. 194, ferner auch Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 672, 914 (1913); **20**, 406 (1914); **21**, 359 (1915).
[5]) Loc. cit., S. 414.

Konzentration anzuhäufen, daß es eine Gasblase bilden kann. Diese Arbeit hängt zunächst von der Größe der Oberflächenspannung Gas - Elektrolytlösung ab; denn je größer diese ist, um so mehr Arbeit kostet es, die Oberfläche des ersten Bläschens zu erzeugen. Wenn aber weiter die elektrischen Kräfte allein die Anhäufung des Gases in der Grenzschicht besorgen müssen, und die Eigenschaften der Grenzschicht diese Anhäufung in keiner Weise begünstigen, so wird die Überspannung besonders groß sein. Erniedrigt aber umgekehrt das Gas bei steigender Konzentration die Grenzflächenspannung der Elektrode gegen die Lösung, wird es also adsorbiert, wird ferner die Elektrode vom Elektrolyten gut benetzt, so daß das Gas tatsächlich imstande ist, an die Grenzfläche Elektrode - Elektrolytlösung zu gelangen, so wird die zur Bläschenbildung nötige Gaskonzentration eher erreicht werden; die Überspannung ist daher um so kleiner, je kleiner die Grenzflächenspannung Elektrode - Elektrolyt, je besser die Benetzbarkeit der Elektrode. Da der Randwinkel zwischen Gasblase und Elektrolytlösung der Grenzflächenspannung symbat ist (vgl. S. 412), so müssen also auch Randwinkel und Überspannung einander parallel gehen.

Möller erzeugte eine Wasserstoffblase auf einer Quecksilberelektrode und bestimmte den Randwinkel α (vgl. S. 411). Er verfolgte dann die Änderung dieses Winkels mit der Temperatur und ferner die Änderung der Überspannung mit ihr. Die beiden Temperaturkurven liefen ausgesprochen parallel und zeigten ein Maximum bei 5°. Auch bei der Überspannung des Wasserstoffes an Kupfer- und Silberelektroden fand sich dieser Parallelismus zwischen Randwinkel-Temperaturkurve und Überspannung-Temperaturkurve. Es ist weiter im Einklang mit dieser Theorie, daß fettartige Verunreinigungen, die die Benetzbarkeit verringern, die Überspannung erhöhen.

Im einzelnen stößt aber diese Erklärungsweise auf mancherlei Schwierigkeiten. So sollte die Überspannung an einer glatten Elektrode größer sein als an einer rauhen, weil bei der letzteren die örtliche Überwindung der Grenzflächenkräfte leichter ist. Es hat sich aber zwischen glatten und schwach rauhen Bleielektroden kein deutlicher Unterschied in der Überspannung ergeben, ebensowenig zwischen flüssigem und erstarrtem Quecksilber[1]). Auch der Einfluß der bei der Überspannung des Wasserstoffes auftretenden Legierungen und Verbindungen des Wasserstoffes mit den Elektrodenmetallen läßt sich auf Grund der *Möllerschen* Theorie nicht

---

[1]) Siehe *Coehn* u. *E. Neumann*, Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 353 (1902); Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 591 (1902); vor allem auch *Foerster*, Elektrochemie wäßriger Lösungen. Leipzig 1915. S. 278.

einfach deuten. Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse so, daß kapillarchemische Vorgänge bei der Überspannung nicht zu vernachlässigen sind. Noch wichtiger ist aber wohl die Bildung von Legierungen und Hydriden und Geschwindigkeitsvorgänge bei der Enthydratation der Ionen[1]).

6. Die Eigenschaften von Grenzflächenschichten.

Theoretische Überlegungen über die Dicke der Grenzflächenschicht.

Es ist namentlich die Frage nach der Dicke der Grenzflächenschicht, die einem immer wieder begegnet. Sie ist nicht leicht zu beantworten, und es wurde deshalb ja früher (vgl. S. 165), ohne eine Entscheidung zu treffen, die *Langmuirsche* Adsorptionstheorie, die meist eine Molekellage als Adsorptionsschicht annimmt, der von *Polanyi* gegenübergestellt, der eine größere Zahl von Molekellagen voraussetzt. Es ist vielleicht nicht richtig, die Frage in dieser allgemeinen Form zu stellen, weil wohl von Fall zu Fall die Eigenschaften der Grenzflächenschicht zu verschieden sind. Was aber immer wieder dazu geführt hat, nach einer allgemeinen Antwort zu suchen, ist der Umstand, daß zwischen der Dicke der Grenzflächenschicht und der Länge des Radius der Wirkungssphäre ein Zusammenhang besteht. Stellt man sich demgemäß auf den Standpunkt, daß die Kräfte, um deren Wirkungsweite es sich handelt, durchaus chemisch sind, daß man es also mit der Wirkung von Restvalenzen zu tun hat, so würde die Frage nach der Dicke der Grenzschicht gleichzeitig auf die andere Frage hinauslaufen: Wie weit reicht die chemische Anziehungskraft? Sollte die letzte Frage eine allgemeinere Antwort gestatten, was mir allerdings nicht ausgemacht erscheint, so wäre es auch bei der ersten der Fall.

Der Zusammenhang zwischen Dicke der Grenzschicht und Radius der Wirkungssphäre wird deutlich, wenn man den Teil der Grenzschicht betrachtet, der beim Übergang einer Flüssigkeit in ein Gas in der Flüssigkeit liegt. Deren Dicke kann man dem Radius der Wirkungssphäre gleichsetzen. Denn zu der Grenzflächenschicht wird man alle an der Grenze der Flüssigkeit liegenden Moleküllagen rechnen, die andere Eigenschaften haben, als die Moleküllagen im Innern der Flüssigkeit. Unter den gleichen Binnendrucksbedingungen befinden sich alle Molekülschichten, die nach oben — dem Gasraum zu — noch so viele Moleküllagen über sich haben, als nötig sind, um die regelrechte Binnendrucksanziehung auszuüben. Das sind so viele, wie die Reichweite der molekularen Wirkungssphäre einschließt. Alle Moleküllagen, die weniger weit von der Grenze entfernt sind,

[1]) Siehe auch *Newbery*, Journ. Chem. Soc. **105**, 2419 (1914).

als der Radius der Wirkungssphäre ausmacht, gehören zur Grenzschicht. Das gleiche gilt für die Dicke der Grenzflächenschicht an der Grenze eines festen Stoffes gegen ein Gas. In den Gasraum ragt die Adsorptionsschicht hinein, wie immer wieder, namentlich auf S. 165, angenommen wurde, und auch die Grenze des Adsorptionsraumes ist durch den Radius der Wirkungssphäre bedingt. Die gesamte Übergangsschicht würde also gleich diesem doppelten Radius sein. Wenn zwei Flüssigkeiten aneinander grenzen oder eine Flüssigkeit an einen festen Stoff, so leuchtet ohne weiteres ein, daß dies zutrifft, weil man ja in jeder Phase eine Übergangsschicht hat, wie sie eben für den Übergang der Flüssigkeit in ein Gas in der Flüssigkeit angenommen wurde.

Man kann danach auch umgekehrt von dem Radius der molekularen Wirkungssphäre auf die Dicke der Grenzflächenschicht schließen. Nun führen manche theoretischen Betrachtungen zu dem Ergebnis, daß dieser Radius nicht merklich größer ist als ein Moleküldurchmesser. Es würde also die Übergangsschicht an der Grenze zweier Phasen nur aus zwei Moleküllagen bestehen, von denen sich je eine in einer der beiden Phasen befindet. Zu diesem Schluß führt u. a. nachfolgende von *Einstein*[1]) angestellte Betrachtung. Man kann in die Gleichung von *Eötvös* (Gleichung [3], S. 44) statt der molaren freien Oberflächenenergie

$$\sigma\,(Mv)^{2/3}$$

die molare gesamte Oberflächenenergie (vgl. S. 48)

$$U_\omega = \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)(Mv)^{2/3}$$

einsetzen. Vernachlässigt man das Glied τ von *Ramsay* und *Shields* (vgl. S. 44), so erhält man die Gleichung

$$U_\omega = \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)(Mv)^{2/3} = k\,\vartheta_0\,. \qquad (1)$$

Nun ist die absolute Siedetemperatur T_S bei nicht assoziierten Flüssigkeiten ein konstanter Bruchteil der kritischen Temperatur ϑ_0, ferner gilt angenähert die *Troutonsche* Regel, daß die molare innere Verdampfungswärme

$$U_i = M\lambda_S - RT_S$$

der absoluten Siedetemperatur proportional ist. (Hier ist λ_S die gewöhn-

---

[1]) Ann. d. Physik (4), **34**, 165 (1911). Siehe auch die sehr ähnliche Betrachtung in *van der Waals-Kohnstamm* Lehrb. d. Thermodynamik, Amsterdam-Leipzig 1908, Bd. 1, S. 269, aus der gefolgert wird, daß sich die Kapillarschichten zweier Flüssigkeiten wie die Durchmesser ihrer Moleküle verhalten.

liche Verdampfungswärme beim Siedepunkt). Führt man in Gleichung (1), statt der kritischen Temperatur die entsprechende Funktion von U_i ein, so ergibt sich

$$\frac{U_\omega}{U_i} = k' \tag{2}$$

k' muß eine Funktion des Radius der molekularen Wirkungssphäre sein. Denn denkt man sich 1 Grammolekül als Würfel, so ist U_ω gleich der halben gesamten Energieänderung, die auftritt, wenn man den Würfel durch einen Schnitt parallel zur Würfelfläche teilt und die beiden Teile voneinander trennt, wobei man sie über den Radius der molekularen Wirkungssphäre hinaus voneinander entfernen muß. Der Radius geht also in diese Arbeit ein. U_i ist die Energieänderung, wenn man den ganzen Würfel verdampft; sie wächst also mit der Länge der Würfelseite.

Es ist nun überraschend, daß eine Beziehung 2 gelten soll. Denn da U_ω der Größe $(M\,v)^{2/3}$ proportional ist, U_i dem gesamten Molarvolum $M\,v$, so sollte, wenn der Radius der molekularen Wirkungssphäre unabhängig von der Natur der Flüssigkeit wäre,

$$\frac{U_\omega}{U_i} = k'' \,(M\,v)^{-1/3} \tag{3}$$

sein. Damit Gleichung (2) herauskommt, muß man annehmen, daß der Radius der Wirkungssphäre $(M\,v)^{1/3}$ proportional ist. Da $(M\,v)^{1/3}$ der Seite des als Würfel gedachten Molarvolums $M\,v$ gleich ist, so heißt dies nichts anderes, als daß der Radius der Wirkungssphäre dem Abstand der Moleküle voneinander proportional ist.

Einstein betont, daß dies am besten verständlich wird, wenn der Radius der Wirkungssphäre gleich einem Moleküldurchmesser ist, wenn also nur unmittelbar benachbarte Moleküle unter dem Einfluß der Molekularkräfte stehen. Er berechnet $\frac{U_\omega}{U_i}$, indem er die Moleküle in einem quadratischen Gitter angeordnet annimmt und einen Elementarwürfel betrachtet, auf dessen Kanten sich je drei Moleküle befinden, so daß 26 Moleküle auf das im Mittelpunkt befindliche Molekül einwirken, und gelangt zu einer Gleichung

$$\frac{U_\omega}{U_i} = \frac{9}{26} N^{-1/3},$$

wo N die Zahl der Moleküle in einem Mol bedeutet. Es ergibt sich

$$\frac{U_\omega}{U_i} = 4 \cdot 10^{-9}$$

(wenn man $N = 60 \cdot 10^{22}$ annimmt). Aus der Erfahrung erhält man aus

den Werten von U_i und U_ω z. B. für Benzol in guter Übereinstimmung $5{,}3 \cdot 10^{-9}$. Nun bleibt eine solche Übereinstimmung in der Größenordnung erhalten, wenn man sich die Anziehung auf zwei oder drei benachbarte Molekülschichten erstreckt denkt. Aber es leuchtet nicht ein, wodurch die Grenze dann noch bestimmt ist.

Diese Betrachtung würde also dahin führen, der einer Phase zukommenden Grenzflächenschicht nur die Dicke von einer Moleküllage zuzuschreiben, also von weniger als 1 $\mu\mu$[1]).

Zu der gleichen Auffassung gelangt *Langmuir*, indem er die Adsorption als eine Absättigung der Restvalenzen ansieht. Ihm erscheint eine Adsorptionsschicht, die dicker ist als eine Moleküllage, deshalb als unwahrscheinlich, weil er die chemischen Valenzkräfte nur auf sehr kurze Strecken — Maximalwirkung bei $0{,}6 \cdot 10^{-8}$ cm — wirken läßt[2]). Zu welchem Bild der Adsorptionserscheinungen er auf diesem Wege gelangt, wurde schon früher (vgl. S. 175) ausgeführt.

Zu höheren Werten für die Dicke der Grenzschicht wird *Bakker*[3]) beim Betrachten der Oberflächenschichten von Flüssigkeiten gegen Gase geführt. Im einzelnen kann auf seine Theorie hier nicht eingegangen werden. Nur so viel sei bemerkt: Er geht mit *van der Waals*[4]) und *Hulshof*[5]) von der Anschauung aus, daß die Flüssigkeit in der Oberflächenschicht stetig in den Gaszustand übergeht; demgemäß nimmt er dort eine Folge von Schichten von gedehnter Flüssigkeit und verdichtetem Dampf an, und zwar sollen sie sich in der gleichen Weise aneinanderreihen, wie es der Verlauf der p-v-Kurve nach der *van der Waalsschen* Gleichung verlangt. Indem

---

[1]) *Lenard* (Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. 1914, 28. Abh., Anm. 7, S. 7) möchte die angenäherte Proportionalität zwischen Radius der Wirkungssphäre und Molekülabstand anders erklären, indem »mit wachsender Molekulargröße die materielle Ausfüllung der Räume zwischen den einander anziehenden Molekülen wächst«. Er nimmt also an (Anm. 1, S. 4 derselben Abhandlung), daß die Anziehung zwischen zwei Molekülen auch davon abhängt, ob sich andere Moleküle zwischen ihnen befinden oder nicht. Wie er selbst bemerkt, besteht eine gewisse Schwierigkeit dieser Auffassung darin, daß die *van der Waalssche* Gleichung so weitgehend nicht nur für Gase, sondern auch für Flüssigkeiten gilt. Noch schwieriger ist damit in Einklang zu bringen, daß nach *Polanyi* (vgl. S. 169) man auch in der Adsorptionsschicht eines festen Stoffes, also in einem Raum, in dem die Anziehungskraft der Moleküle des festen Stoffes wirkt, die *van der Waalssche* Gleichung für das adsorbierte Gas anwenden kann.

[2]) *Langmuir*, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2247 (1916).

[3]) Loc. cit., S. 16, namentlich die Arbeiten von der Abhandlung in der Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 129 (1918) an.

[4]) Loc. cit., S. 16.

[5]) Loc. cit., S. 16.

er von diesem Standpunkte aus zu gewissen wahrscheinlichen Annahmen über das Dichtegefälle $d\varrho/dh$ gelangt, kann er auf Grund der auf S. 16 erwähnten Gleichung

$$\sigma = k\int\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh,$$

in der das Integral über die Dicke der Grenzschicht ausgedehnt werden muß, eine Beziehung zwischen Dicke, Oberflächenspannung und Dichtegefälle ableiten. So ergibt sich z. B. in gewissen Grenzfällen[1]) — wenn die Temperatur ein bestimmter Bruchteil der kritischen ist — die Dicke der gesamten Grenzschicht

$$\Delta = \frac{\sigma}{p},$$

wo p der Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur ist. Für Äthyläther ist die fragliche Temperatur 110,7°, und man erhält für Δ bei dieser Temperatur 8,5 $\mu\mu$. Auch bei anderen Temperaturen und Flüssigkeiten bewegen sich die ähnlich berechneten Dicken im Gebiete von mehreren $\mu\mu$.

Eine allgemeinere Formel gestattet die Berechnung des Δ bei verschiedenen Temperaturen. Es ergibt sich ein starkes Anwachsen der Grenzschichtdicke in der Nähe der kritischen Temperatur; für CO_2 z. B. wächst Δ zwischen $-30°$ und $+20°$ von 1,5 $\mu\mu$ auf 3,5 $\mu\mu$; von $+20°$ bis $+30°$ von 3,5 $\mu\mu$ auf 26 $\mu\mu$[2]).

Experimentelle Erfahrungen über die Dicke von Grenzflächenschichten.

Mustert man nun die Versuche, die eine Berechnung der Grenzflächenschichtdicke Δ erlauben, so scheinen viele zugunsten einer größeren Dicke zu sprechen. Es seien zunächst diejenigen betrachtet, die sich auf die Grenzfläche flüssig-gasförmig beziehen, weil auch die theoretischen Überlegungen in erster Linie diese betreffen. Man kann einmal auf Grund der Eigenschaften dünner Flüssigkeitshäute auf diesen Wert Δ schließen. Anschaulich und recht einwandfrei sind Versuche von *Rayleigh*[3]), die früheren Versuchen von Frl. *A. Pockels*[4]) völlig gleichen. Es wurde die Dicke von Ölhäuten bestimmt, die auf einer Wasseroberfläche ausgebreitet waren, und die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des mit Öl überzogenen Wassers von dieser Dicke. Das Wasser, auf das man einen gewogenen Tropfen Rizinusöl hatte fallen lassen, befand sich in einem

[1]) *Bakker*, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 133 (1914).
[2]) *Bakker*, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 171 (1919).
[3]) Phil. Mag. (5), **48**, 331 (1899).
[4]) Nature **43**, 437 (1891).

Tabelle 97.

Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Wassers von der Dicke einer darauf befindlichen Ölschicht[1]). Zimmertemperatur.

τ in $\mu\mu$	σ
0	73,0
1,28	73,0
1,41	72,5
1,53	71,6
1,59	70,7
1,70	68,6
1,78	66,4
1,84	62,0
1,93	57,5
2,08	52,6
2,29	44,2
2,67	35,4
3,04	31,0
4,58	26,6
6,37	24,4
8,17	23,0

parallelepipedischen Blechgefäß, in dem man, wie auf S. 97 beschrieben, durch Verschieben von Glasstreifen die verunreinigte Fläche beliebig vergrößern und verkleinern konnte; dadurch wurde die Ölschicht beliebig ver-

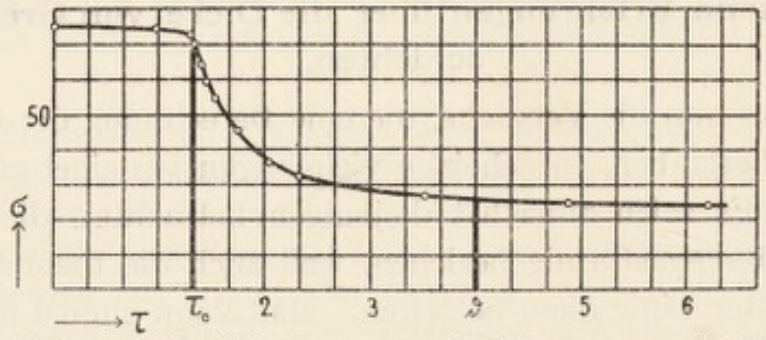


Fig. 65. Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Wassers von der Dicke einer auf der Oberfläche befindlichen Ölschicht.

dünnt und verdickt. Die Oberflächenspannung wurde relativ aus dem Gewichte bestimmt, das gerade eine runde Platte aus der Oberfläche abzureißen vermochte. Tab. 97 und Fig. 65 enthalten die Ergebnisse

[1]) Die relativen Werte *Rayleighs* wurden unter Berücksichtigung seiner Angabe, daß der Punkt, bei der die Bewegung von Kampferteilchen auf einer verunreinigten Oberfläche aufhört (vgl. S. 96), einem $\tau = 2\ \mu\mu$ und einer Oberflächenspannung von etwa 55 entspricht [vgl. auch *Rayleigh*, Phil. Mag. (5), **30**, 386 (1890)], auf absolute umgerechnet.

einer solchen Versuchsreihe; die Dicke der Ölschicht τ ist in $\mu\mu$ angegeben. Die Werte konnten durchaus umkehrbar durchlaufen werden.

Wie man sieht, wird die Oberflächenspannung durch die kleinsten Mengen Öl nicht verändert. Erst von einer gewissen Schichtdicke τ_0 an, ungefähr 1,3 $\mu\mu$, sinkt σ stark. Aus dieser Dicke τ_0 läßt sich nicht auf die Dicke Δ der Grenzschicht schließen; sie gibt vielmehr nur die Stoffmenge an, die sich überhaupt als solche bei der Oberflächenspannung bemerkbar macht. Nach dem starken Sinken wird σ allmählich konstant, wenn eine Dicke $\mathfrak{d}$ von ungefähr 5 $\mu\mu$ erreicht ist. $\mathfrak{d}$ kann als diejenige Dicke angesehen werden, von der ab die Ölschicht die Eigenschaften der flüssigen Ölphase in Masse hat. Aus $\mathfrak{d}$ läßt sich die Dicke der Grenzschicht berechnen. Früher neigte man der Meinung zu, daß $\mathfrak{d}$ gleich der doppelten Dicke der Grenzschicht sei. Man habe es bei der dünnstmöglichen Phasenfläche mit zwei aneinander gelagerten Grenzschichten zu tun. Dies ist nach *Bakker*[1]) unwahrscheinlich, weil seiner Auffassung nach notwendig eine Grenzschicht an Flüssigkeit in Masse grenzen muß, um beständig zu sein; er nimmt deshalb zwischen den beiden Grenzschichten noch eine Schicht der betreffenden Flüssigkeit von der Dicke der molekularen Wirkungssphäre an. Es läge also $\mathfrak{d}$ zwischen dem Zwei- und Dreifachen der Grenzflächendicke Δ, also nach dem eben angeführten *Rayleighschen* Versuch etwa zwischen 1,5 $\mu\mu$ und 2,5 $\mu\mu$.

Man findet in der Literatur eine große Anzahl von Messungen, bei denen in ähnlicher Weise, wie es hier bezüglich der Oberflächenspannung geschehen ist, die Abhängigkeit einer Eigenschaft von der Dicke einer äußerst dünnen Phasenschicht verfolgt wurde. Die meisten gehen nicht so weit, daß sie die Dicke $\mathfrak{d}$, von der ab die dünne Schicht einer Phase die regelrechten Eigenschaften der Phase in Masse hat, anzugeben erlauben, während sie alle zu einem Wert von τ_0 führen, d. h. zu einer kleinstmöglichen Dicke der betreffenden Schicht, die sich bezüglich der betreffenden Eigenschaft noch bemerkbar macht. Dieser Art sind die zahlreichen Messungen der dünnsten Häute von Ölen und anderen Stoffen auf Wasser- oder Quecksilberoberflächen. Abgesehen von einer großen Zahl älterer Messungen[2]) haben neuerdings namentlich *Devaux*[3]), *Marcelin*[4]),

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 595 (1908).

[2]) Siehe *Sohncke*, Wied. Ann. **40**, 345 (1890); *Röntgen*, ebendort **41**, 321 (1890); *Rayleigh*, Proc. Roy. Soc. London **47**, 364 (1890); **48**, 128 (1890); Phil. Mag. (5), **31**, 362 (1897); *Oberbeck*, Wied. Ann. **49**, 366 (1893); *K. F. Fischer*, ebendort **68**, 414 (1899) u. a.

[3]) Loc. cit., S. 97.

[4]) Ann. d. physique (9), **1**, 19 (1914).

Langmuir[1]) und *Labrouste*[2]) derartige Versuche ausgeführt. Sie verwandten meist die von *Devaux* benutzte Anordnung: Man läßt gewogene Tropfen einer Lösung, etwa des Öls, in Benzin auf das Wasser fallen, das sich in einer rechteckigen Photographierschale befindet; das Benzin verdampft und hinterläßt eine dünne Ölschicht. Indem man das Öl auf einer Seite der Oberfläche zusammendrängt, den anderen Teil mit einem reinen Pulver, etwa Talk (vgl. S. 97), bestreut, kann man aus dem Zurückweichen der Talkgrenze die Ausdehnung der Ölhaut bestimmen. Aus dem Gewicht der benutzten Menge Öl und der Ausdehnung der Ölhaut berechnet sich ihre Dicke. Es ergaben sich fast immer Dickenwerte von etwa 1 $\mu\mu$, die der Dicke einer Moleküllage entsprechen. So erhielt *Marcelin* für Ölsäure einen Wert von 0,94 $\mu\mu$, während man auf Grund der kinetischen Theorie 0,75 erwarten würde; für Olein fand *Devaux* einen beobachteten Wert von 1,10 $\mu\mu$, *Marcelin* einen von 1,04 $\mu\mu$ gegen einen theoretisch berechneten von 1,12 $\mu\mu$. Schlagend sind auch *Marcelins* Versuche an Kampfer. Um ein Kampferstückchen, das auf einer Wasseroberfläche liegt, bildet sich eine Adsorptionsschicht, wie sie auf S. 134 geschildert wurde. Das Talkpulver wird daher rings von einer kreisförmigen Fläche weggedrängt. Man bestimmt in gegebenen Zeiten nach dem Beginn dieses Zurückdrängens den Durchmesser des Kreises und aus der — in längeren Zeiten gemessenen — Verdampfungsgeschwindigkeit des Kampfers die in der kurzen Zeit des Zurückdrängens verdampfte Menge; hieraus berechnet sich die Dicke der Adsorptionsschicht. Sie ergab sich zu 0,4—0,5 $\mu\mu$, während die Theorie 0,6 $\mu\mu$ fordert.

Ganz ähnlich sind die Ergebnisse anderer Beobachtungen: Der Wert des τ_0 in der oben erörterten Kurve *Rayleighs*, die Dicken der Oberflächenhäute von Stoffen wie Pepton, Albumin u. a., die gerade noch fest waren[3]), die dünnste Quecksilberschicht, die auf den Zerfall des Wasserstoffperoxyds noch katalytisch wirkt[4]), u. a. m. Wichtig ist, daß in den Fällen, in denen man durch Zusammendrängen der Oberflächenschicht feste Häute erzielen kann, diese beim Vergrößern der Oberfläche durchaus umkehrbar wieder verschwinden.

Marcelin fand die Dicke einer Adsorptionsschicht, die mit einem linsenförmigen Öltropfen auf einer Wasseroberfläche im Gleichgewicht stand,

---

[1]) Loc. cit., S. 97.

[2]) Compt. rend. **157**, 44 (1913); **158**, 627 (1914); **159**, 306 (1914). Dort auch Versuche über den Einfluß der Temperatur auf solche Schichten.

[3]) *Devaux*, Journ. d. phys. (4), **3**, 450 (1904); *Metcalf*, Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 1 (1905); *Langmuir*, loc. cit., S. 97.

[4]) *Bredig* u. *Weinmayr*, *Boltzmann*-Festschrift 1904, S. 839.

vielfach größer als jene dünnsten Ölschichten, etwa zwei- bis dreimal so dick. Auch die dünnste Ölhaut, die das Tanzen der Kampferteilchen auf der Wasseroberfläche verhindert, ist dicker. Denn nach *Devaux*[1]) tanzen sie auf einer Wasserfläche, die mit der dünnstmöglichen Ölhaut bedeckt ist, wenig anders als auf reinem Wasser. Erst wenn man die Ölhaut durch Zusammendrängen etwa auf die Hälfte verkleinert, daß sie ungefähr 2,2 $\mu\mu$ dick ist, hört die Bewegung auf. Auch *Rayleigh*[2]) fand unter gleichen Bedingungen eine Dicke von 2 $\mu\mu$.

Man hat vielfach aus der Dicke der dünnsten Seifenwasserblätter, der sogenannten schwarzen Schichten, die später (vgl. S. 1098) noch näher erörtert werden, Schlüsse auf die Dicke der Grenzflächenschicht gezogen. Es scheint mir fraglich, ob dies berechtigt ist. Denn ihr Verhalten verglichen mit dem der Seifenlösung spricht durchaus dafür, daß sie chemisch von dieser verschieden sind. Nichtsdestoweniger hat man von seiten der Physiker immer wieder diese chemischen Unterschiede vernachlässigt und hat die Dicke $\mathfrak{d}$ eines solchen dünnsten schwarzen Seifenwasserblattes als eine solche angesehen, die einer dünnsten noch möglichen Phasenschicht entspricht. So berechnet *Bakker*[3]) auf Grund der Versuche von *Johonnott*[4]), der eine kleinste Dicke $\mathfrak{d} = 6$ $\mu\mu$ fand, ein $\Delta = {}^1/_3\,\mathfrak{d} = 2$ $\mu\mu$. Es erscheint dies, wie gesagt, kaum berechtigt.

Versuchen, bei denen eine Dicke $\mathfrak{d}$ deutlich neben einem τ_0 zu unterscheiden ist, begegnet man bei der Untersuchung des Verhaltens von festen Metallen in ihrer Abhängigkeit von der Schichtdicke. Fast allen diesen Versuchen haftet das Bedenken an, daß die Metallschichten wahrscheinlich nicht dicht, sondern dispers sind. Am wenigsten gilt dies wohl von den Versuchen *Oberbecks*[5]). Er erzeugte möglichst gleichmäßige Schichten geeigneter Metalle (*Zn*, *Cd* und *Cu*) auf einer Platinelektrode und verfolgte die zeitliche Änderung des Potentials dieser Elektrode gegen eine andere Platinelektrode. Zunächst ist die E. M. K. der gleich, die eine volle Elektrode des gleichen Metalls zeigen würde. Nach einer bestimmten Zeit tritt ein rascher Abfall der E. M. K. ein. Hier hat das Metall entweder nicht mehr dieselben Eigenschaften wie in Masse, oder das Potential des Platins macht sich durch die Schicht hindurch geltend. Man ist daher

---

[1]) Journ. d. phys. (5), **2**, 703 (1912).

[2]) Proc. Roy. Soc. London **47**, 366 (1890); siehe auch Phil. Mag. (5), **30**, 386 (1890).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 603 (1908).

[4]) Phil. Mag. (5), **47**, 501 (1899); (6), **11**, 746 (1906).

[5]) Wied. Ann. **31**, 193 (1887).

nicht sicher, welchen Bruchteil dieser Dicke — die man aus der ursprünglich vorhandenen Menge, der bis zu der kritischen Zeit aufgelösten Menge, der Dichte und der Elektrodengröße berechnen kann — man zu nehmen hat. Bei der letzterwähnten Möglichkeit, daß sich das Platin durch die Schicht hindurch bemerkbar macht, würde die Dicke gleich der Wirkungssphäre sein. Die Zahlen, die *Oberbeck* erhielt, lagen zwischen 1 und 3 $\mu\mu$.

Statt der E. M. K. hat man auch die Leitfähigkeit solcher dünnen Metallschichten verfolgt oder die Phasenänderung, die das Licht bei der Reflexion erfährt. So fand *Moreau*[1]) für elektrolytisch niedergeschlagene Nickelschichten auf Grund der Leitfähigkeit die Dicke, von der ab die Schicht die Eigenschaften von Nickel in Masse hat, zu 22 $\mu\mu$. Dies ergäbe, wenn man den gleichen Bruchteil nimmt wie bei flüssigen Phasenflächen, ein $\Delta = 7$ $\mu\mu$. *Vincent*[2]) erhielt bei ähnlichen Versuchen an Silberspiegeln, *Patterson*[3]) bei solchen an Platinschichten, die durch Kathodenzerstäubung erzeugt waren, Werte von $\mathfrak{d} = 50$ bzw. 7 $\mu\mu$, also Δ = etwa 15 bzw. 2 $\mu\mu$. Gegen diese Messungen kann eingewandt werden, daß derartige Schichten so gut wie sicher als dispers anzusehen sind (vgl. S. 1087). Der gleiche Einwand läßt sich gegen die Versuche von *O. Wiener*[4]) an Silberspiegeln erheben, bei denen er die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion in ihrer Abhängigkeit von der Dicke verfolgte, ganz abgesehen davon, daß als neuer Umstand hinzutritt, daß die kritischen Dickenwerte nicht von der Wellenlänge des benutzten Lichtes unabhängig sind. Sehr deutlich war das τ_0 von dem $\mathfrak{d}$ zu unterscheiden: Bei einer Dicke bis zu $\tau_0 = 0{,}2$ $\mu\mu$ war das optische Verhalten von dem des Glimmerblattes, das die Silberschicht trug, nicht zu unterscheiden; bei einer von 10—12 $\mu\mu$ war es so wie das des Metalls in Masse.

Aus Adsorptionsversuchen kann man die Dicke der Grenzschicht abschätzen, wenn die Größe der adsorbierenden Grenzfläche, die Menge und die Dichte der adsorbierten Stoffe in der Adsorptionsschicht bekannt sind. Wegen der inneren Grenzfläche ist die Feststellung der Grenzflächengröße bei den meisten Adsorptionsmessungen schwierig, und auch bezüglich der Dichte ist man wegen des Dichtegefälles, das an der Grenzfläche herrscht (vgl. S. 167), unsicher. Es ist ferner zu beachten, daß man bei festen Adsorbentien wohl nicht die Dicke der ganzen Grenzschicht bestimmt, son-

[1]) Journ. d. phys. (3), **10**, 478 (1901).

[2]) Ann. d. chim. et d. phys. (7), **19**, 421 (1900).

[3]) Phil. Mag. (6), **4**, 652 (1902).

[4]) Wied. Ann. **21**, 629 (1887); siehe auch *Königsberger* u. *Benda*, Ann. d. Physik (4), **26**, 763 (1908).

dern nur die des Teils, der in den mit Gas oder mit Flüssigkeit erfüllten Raum hineinreicht; nach dem auf S. 420 Gesagten wäre das also etwa die Hälfte des Wertes Δ. Es seien nur folgende Beobachtungen angeführt: *Fink*[1]) fand, daß an einer Platinoberfläche von 4600 qcm bei 248° 0,011 g SO_3 adsorbiert waren; nimmt man einigermaßen willkürlich eine Dichte von 2 an, so ergibt sich eine Schichtdicke $\frac{\Delta}{2} = 1{,}2\ \mu\mu$. Dieser Wert dürfte eher zu klein als zu groß sein, da außer dem SO_3 auch noch O_2 und SO_2 adsorbiert waren. *Ihmori*[2]) bestimmte mit einer sehr feinen Wage die Gewichtszunahme, die Gewichte aus verschiedenen Stoffen in feuchter Luft erfahren. Aus den reinsten Versuchen, z. B. mit einem ausgeglühten Platinblech in Wasserdampf unterhalb der Sättigung, war die adsorbierte Wassermenge so gering, daß ihre Schichtdicke jedenfalls nicht größer als 0,2 $\mu\mu$ war. Dies würde für eine monomolekulare Schichtdicke sprechen. Unter weniger reinen Bedingungen wurden an blanken Metallen (Nickel, Messing, Stahl) Werte der Dicken zwischen 3 und 10 $\mu\mu$ erhalten, noch größere bei Quarz und Glas. Auch sonst sind zahlreiche ältere wie neuere Zahlenangaben über die Schichtdicken von Wasser und anderen Flüssigkeiten an Glas und anderen Silikaten meist recht groß und sehr verschieden. So berechnet z. B. *Parks*[3]) aus eigenen und fremden Versuchen Werte zwischen 70 und 406 $\mu\mu$. Es ist aber bei diesen durchaus fraglich, ob das Wasser wirklich nur an der Oberfläche sitzt und nicht beträchtlich, in chemische Wechselwirkung tretend, in die Tiefe dringt.

Langmuir hat dagegen, worauf später (vgl. S. 433) noch näher eingegangen wird, die bei der Adsorptionssättigung in wäßrigen Fettsäurelösungen an der Oberfläche adsorbierten Mengen aus der *Szyszkowskischen* Formel berechnet und gelangt zu einer guten Übereinstimmung mit anderen Erfahrungen, wenn er annimmt, daß die Adsorptionsschicht dann aus nur einer Molekellage der Fettsäure besteht.

Überblickt man die Ergebnisse der Erfahrung und der Theorie, so wird eine Entscheidung noch sehr schwer fallen. Unzweifelhaft scheint mir, namentlich auch nach dem, was im nachfolgenden Abschnitt zu erörtern ist, daß monomolekulare Schichten als Grenzschichten häufig vorkommen und eine wichtige Rolle spielen. Ob sie allgemein oder notwendig angenommen werden müssen, scheint mir aber fraglich. Bei den Ölschichten auf

[1]) Die Kinetik der Kontaktschwefelsäure. Diss. Leipzig 1907. S. 52.

[2]) Wied. Ann. **31**, 1006 (1887) und *E. Warburg* u. *Ihmori*, ebendort **27**, 481 (1886).

[3]) Phil. Mag. (6), **5**, 517 (1903).

Wasser gibt es Fälle, bei denen die Schicht zwar wenige, aber sicher mehr als eine Molekellage enthält. Und es ist wohl noch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß weitere Molekellagen des Wassers, die an die etwa monomolekulare Ölschicht grenzen, so verändert sind, daß man sie zur Grenzflächenschicht zählen muß.

Vielleicht wird sich vieles, was widerspruchsvoll ist, aufklären, wenn man, wie auch *Langmuir* betont, die Rauhigkeit der Grenzfläche stärker berücksichtigt. Wenn der Radius der molekularen Wirkungssphäre nicht streng auf einen Moleküldurchmesser beschränkt wäre, aber die Anziehungskraft so stark abfiele, daß die weiter reichende Wirkung äußerst gering ist, so wäre es verständlich, weshalb monomolekulare Schichten so häufig und so bevorzugt sind. Die Grenzfläche eines festen Adsorbens könnte aber so rauh sein, daß sich überaus oft in äußerst kleinen Höhlungen der Oberfläche der Teil der Wirkungssphäre, der über die Moleküldicke hinausreicht, von gegenüberliegenden Wänden überlagert, und daß so eine merkliche Anziehung auch jenseits der ersten Molekelschicht bedingt wird.

Aber es bleibt auch dann, wie mir scheint, eine große Schwierigkeit, sobald man die elektrokinetischen Erscheinungen erklären will. Schon früher (vgl. S. 345) wurde die Dicke der diffusen Doppelschicht erörtert mit dem Ergebnis, daß in verdünnten Lösungen Werte von 5—10 $\mu\mu$ häufig auftreten dürften. Der große Einfluß, den die gelösten Stoffe gemäß ihrer Adsorbierbarkeit ausüben — es handelt sich allerdings um eine polare Adsorption —, drängt zu der Annahme, daß die Adsorptionsschicht nicht auf eine Moleküllage beschränkt ist, sondern gleichfalls tiefer reicht. Es besteht die Möglichkeit, daß man in dieser Hinsicht zwischen polarer und apolarer Adsorption unterscheiden muß, und daß bei der ersteren, die ja für die elektrokinetischen Vorgänge wesentlich ist, dickere Adsorptionsschichten vorkommen als bei der letzteren; ein Grund dafür ist allerdings vorerst nicht einzusehen.

Später (vgl. S. 990) werden auch Erscheinungen an Gelen besprochen, die gleichfalls ohne Annahme einer weiterreichenden Wirkungssphäre kaum verständlich sind, und diese würden wiederum zu Adsorptionsschichten führen, die mehr als eine Molekellage enthalten.

Der Feinbau der Oberflächenschichten.

Ganz unabhängig von der Frage der wahrscheinlichen oder größtmöglichen Dicke der Grenzflächenschicht scheint mir, wie gesagt, die Tatsache zu sein, daß Schichten auftreten, die nur eine Moleküllage enthalten, und daß z. B. die dünnsten Schichten von Öl und anderen Stoffen auf Wasser

Beispiele dieser Art sind. *Langmuir*[1]) und *Harkins* und seinen Mitarbeitern[2]) ist es gelungen, bemerkenswerte Folgerungen aus ihrem Verhalten zu ziehen.

Schon früher (vgl. S. 94) wurde die von ihnen vertretene Auffassung berührt, daß bei Molekülen, die sowohl stark wie schwach abgesättigte Gruppen enthalten, wie etwa die der Fettsäuren, die abgesättigte Gruppe in der Oberfläche nach außen gelagert ist, die restvalenzreiche Gruppe nach innen. Dies ist nun ihrer Meinung nach auch ausgesprochen der Fall, wenn eine dünne, eine Molekellage dicke Schicht, etwa einer schwerlöslichen Fettsäure, auf Wasser ausgebreitet ist: Die Gruppe $COO-$ wird sich mit ihren Restvalenzen dem Wasser zukehren, nach außen dagegen die abgesättigte CH_3-Gruppe; die Moleküle stehen also auch hier — im Gegensatz zum Falle der Adsorption einer löslichen Fettsäure in verdünnter Lösung (vgl. S. 93) — ihrer Länge nach senkrecht zur Oberfläche.

Trifft dies zu, so sollte bei Fettsäuren von verschiedener Molekulargröße die von einem Molekül in der Oberfläche der Schicht eingenommene Fläche gleich groß sein; es würde sich ja immer nur um die von der CH_3-Gruppe eingenommene Fläche handeln, und der Wasserseite sind nur COO-Gruppen zugekehrt. Diese Fläche läßt sich bestimmen, wenn man die größtmögliche Fläche, über die sich eine bekannte Menge Fettsäure ausbreiten kann, kennt; man braucht nur diese größtmögliche Fläche durch die Zahl der vorhandenen Moleküle zu dividieren, wie sie sich als Produkt aus dem Gewicht der angewandten Fettsäuremenge und der *Loschmidtschen* Zahl N ergibt. In der nachfolgenden Tabelle findet sich nach *Langmuir* einmal die auf ein Molekül kommende Fläche ω_M, dann die Wurzel aus dieser Fläche $b_M = \sqrt{\omega_M}$, die dem Abstand der Moleküle voneinander in der Oberflächenschicht entspricht; weiter l_M, die Länge der Moleküle, die sich aus dem Molekularvolumen und der Größe b_M berechnen läßt, schließlich l_C, der Abstand der C-Atome voneinander, wenn man die Länge l_M als gerade Linie ansieht. In der Tat ist, wie es die Theorie fordert, ω_M für Palmitin-, Stearin- und Cerotinsäure praktisch gleich groß. Bei Tristearin ist sie etwa dreimal größer, im Einklang damit, daß alle drei Fettsäureketten mit einer CH_3-Gruppe in der Oberfläche enden. Derselbe Gegensatz zwischen Oleinsäure und Triolein. Daß die Oleinsäure ungefähr das doppelte ω_M hat wie die gesättigten Fettsäuren, wäre so zu erklären, daß die beiden an Restvalenzen reichen Gruppen — die Carboxylgruppe und

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916); **39**, 1848 (1917).

[2]) *Harkins, F. E. Brown* u. *E. C. H. Davies*, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 354 (1917); *Harkins, E. C. H. Davies* u. *G. L. Clark*, ebendort **39**, 541 (1917); *Harkins, G. L. Clark* u. *L. E. Roberts*, ebendort **42**, 700 (1920); *Harkins* u, *Cheng*, ebendort **43**, 35 (1921).

Tabelle 98.
Maßverhältnisse der Moleküle, die sich aus dem Verhalten an Oberflächenschichten ergeben.

Stoff	$\omega_M \cdot 10^{16}$	$b_M \cdot 10^8$	$l_M \cdot 10^8$	$l_C \cdot 10^8$
Palmitinsäure $C_{15}H_{31}COOH$ . .	21	4,6	24	1,50
Stearinsäure $C_{17}H_{35}COOH$. . .	22	4,7	25	1,39
Cerotinsäure $C_{25}H_{51}COOH$. . .	25	5,0	31	1,20
Tristearin $(C_{18}H_{35}O_2)_3C_3H_5$ . .	66	8,1	25	1,32
Oleinsäure $C_{17}H_{33}COOH$ . . .	46	6,8	11,2	0,62
Triolein $(C_{18}H_{33}O_2)_3C_3H_5$ . . .	126	11,2	13	0,69
Trielaïdin $(C_{18}H_{33}O_2)_3C_3H_5$ . .	120	11,0	13,6	0,72
Cetylpalmitat $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$	23	4,8	41	2,56
Myricilalkohol $C_{30}H_{61}OH$ . . .	27	5,2	41	1,37

die doppelte Bindung — nach innen dem Wasser zu liegen; das Molekül ist sozusagen geknickt, und eine CH_3- wie eine CH_2-Gruppe liegen in der Oberfläche nach außen. Demgemäß ergibt sich die Länge als halb so groß wie bei der gesättigten Säure. Zu einer merkwürdigen Folgerung führt das Verhalten des Cetylpalmitats. Da das ω_M ebenso groß ist wie bei den gesättigten Fettsäuren, sollte wiederum die CH_3-Gruppe nach außen, die COO-Gruppe dem Wasser zu gelegen sein. Aber die Länge ist anders als bei den genannten Säuren. Man möchte daraus schließen, daß die C-Atome der Kohlenstoffkette nicht auf einer Geraden liegen, sondern auf einer zickzackförmigen Linie, so daß die Gesamtlänge veränderlich ist. Damit stimmt überein, daß der aus der Gesamtlänge berechnete Abstand der C-Atome, die Größe l_C, kleiner ist, als man erwarten sollte. Denn beim Diamanten, bei dem man diese Atome als möglichst dicht gedrängt ansehen darf[1]), ergibt sich für ihren Abstand ein größerer Wert von $1{,}52 \cdot 10^{-8}$ cm[1]). Übrigens ersieht man aus den Werten von l_M, daß z. B. die Fettsäuremoleküle tatsächlich als langgestreckt angenommen werden dürfen. Sie sind ungefähr fünfmal so lang wie breit.

Bezüglich weiterer Ergebnisse in dieser Richtung sei auf die Versuche *Langmuirs* verwiesen, der mit einer abgeänderten Versuchsanordnung von *Devaux* auch die dünnsten Schichten fester Stoffe bestimmt hat. Es sei nur noch hinzugefügt, daß nach ihm Gründe dafür sprechen, daß bei den aromatischen Stoffen der Benzolkern flach in der Oberfläche liegt.

Langmuir bestätigt diese Auffassung noch auf einem anderen Wege.

[1]) *Marx*, Handbuch der Radiologie. Leipzig 1919. Bd. V, S. 556.

Er nimmt an, daß der Zustand der Adsorptionssättigung, den man voraussichtlich stets in konzentrierten Lösungen löslicher Fettsäuren erreichen kann (vgl. S. 245), wiederum nichts anderes bedeutet, als daß die Oberflächenschicht allein aus Fettsäuremolekülen besteht, die, weil dicht gedrängt, wiederum die CH_3-Gruppe nach außen, die COO-Gruppe nach innen kehren. Da die Sättigung für wäßrige Lösungen nicht unmittelbar gemessen worden ist, bestimmte er die dann adsorbierten Mengen auf Grund der *Szyszkowskischen* Formel, ähnlich wie es schon auf S. 155 geschehen ist. Setzt man in die *Gibbssche* Adsorptionsgleichung

$$\mathfrak{a} = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}$$

den Ausdruck

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \mathfrak{b}\sigma_M \frac{1}{c+\mathfrak{c}}$$

(siehe Gleichung [3], S. 155) aus der *Szyszkowskischen* Formel ein, so ergibt sich

$$\mathfrak{a} = \frac{\mathfrak{b}\sigma_M}{RT}\frac{c}{c+\mathfrak{c}}.$$

Für große Werte von c wird die Adsorptionssättigung erreicht, $\mathfrak{c}$ kann gegen c vernachlässigt werden, und man erhält für die bei der Sättigung adsorbierte Menge

$$\mathfrak{a}_\infty = \frac{\mathfrak{b}\sigma_M}{RT}.$$

Da sich $\mathfrak{a}_\infty$ auf die auf den qcm kommende adsorbierte Menge bezieht, so braucht man sie nur mit N zu multiplizieren, um die Zahl der Moleküle pro qcm zu erhalten, und damit auch

$$\omega_M = \frac{1}{\mathfrak{a}_\infty N},$$

die von den einzelnen Molekülen eingenommene Fläche[1]). Die so gefundenen Werte stimmen in der Tat mit den auf anderem Wege gewonnenen überein, wie sie in Tab. 98 aufgeführt sind. Es ergibt sich z. B. für Essigsäure nach den Messungen *Milners* (vgl. S. 86) ein $\omega_M = 31 \cdot 10^{-16}$ (statt $23 \cdot 10^{-16}$ der Fettsäuren in Tab. 98), für die Messung der Isobuttersäure (Tab. 20, S. 86) ergibt sich $30{,}6 \cdot 10^{-16}$.

[1]) *Langmuir* weist darauf hin, daß man in dem anderen Grenzfall, dem der sehr kleinen Adsorption, aus der *Gibbsschen* Formel eine Gleichung ableiten kann, die dem *van 't Hoffschen* Gesetze in Lösungen ähnelt. Es ist das Produkt aus einer Spannung in die von einem Mol eingenommene Oberfläche gleich $R \cdot T$.

Diese Auffassung *Langmuirs* gestattet es übrigens, die Ausbreitungserscheinungen von Flüssigkeiten, wie sie auf S. 132 auf Grund der Grenzflächenspannungen gedeutet wurden, auf die Restvalenzen zurückzuführen. Es breiten sich nach ihm diejenigen Flüssigkeiten aus, die eine restvalenzreiche Gruppe dem Wasser zukehren können, wie die Fettsäuren usw.; das sind diejenigen Stoffe, die sich nach dem früher Gesagten wegen der kleinen Grenzflächenspannung σ_{AB} ausbreiten. Dagegen breiten sich die reinen Kohlenwasserstoffe nicht aus, weil ihnen eine solche Gruppe fehlt. Aus dem gleichen Grunde ist die Grenzflächenspannung σ_{AB} so groß, daß die Tropfen linsenförmig liegen bleiben.

Nach neueren Versuchen von *Kruyt* und *van Duin*[1]) spielt die gerichtete Lagerung der Moleküle bei der Adsorption wahrscheinlich auch eine wichtige Rolle bei Reaktionen, die in einem Adsorptionsraum vor sich gehen. Sie kann z. B. verursachen, daß, obwohl zwei miteinander reagierende Stoffe von einem Adsorbens adsorbiert werden, eine Reaktion zwischen ihnen nicht beschleunigt wird, weil die miteinander reagierenden Gruppen so gerichtet sind, daß sie nicht leicht in Wechselwirkung treten können; man beobachtet dagegen eine Beschleunigung, wenn sie auch infolge ihres Gerichtetseins an der Grenzfläche leicht miteinander in Berührung kommen können.

B. Die Kinetik der Bildung einer neuen Phase.

Es ist für die Entstehung wie für die Beständigkeit kolloiddisperser Gebilde wichtig, daß man in der Regel nicht von zwei schon vorhandenen Phasen ausgeht und die eine äußerst fein in der zweiten verteilt, sondern meist die zweite Phase kolloiddispers in einer bisher homogenen Phase entstehen läßt. Daß dies so bequem geht, hat seine Ursache wesentlich darin, daß Übersättigungserscheinungen so häufig und leicht eintreten. Aus einem übersättigten Dampf entsteht unter verschiedenen Bedingungen — durch Unterkühlung, durch Staub, durch Elektrizitätsträger — ein Nebel, aus einer übersättigten Lösung ein Sol. Für die Kolloidchemie ist namentlich der Übergang aus dem instabilen Zustande der Übersättigung in den stabilen Zustand der Zweiphasigkeit wichtig; die eigentliche Phasenlehre, die sich mit den Gleichgewichten zwischen den Phasen befaßt, spielt daher für sie nur eine untergeordnete Rolle. Dagegen kommt es sehr auf

[1]) Rev. d. trav. chim. d. Pays-Bas **40**, 249 (1921).

die Geschwindigkeit an, mit der dieser Übergang vor sich geht, also auf die Kinetik der Bildung einer neuen Phase.

Bei der Entstehung von Nebel und Rauch aus einem übersättigten Dampf sind die Erscheinungen derart, daß man sie zweckmäßig an diesen kolloiddispersen Gebilden selbst erörtert, da man die meisten Beispiele der Kolloidchemie entnehmen muß.

Anders steht es bei dem Übergang einer flüssigen Phase in eine feste. Hier hat man die meisten Erfahrungen bezüglich der Kinetik an nicht dispersen Gebilden gewonnen, so daß es durchaus angebracht ist, sie vorweg zu besprechen. Es handelt sich zunächst um die Entstehung einer festen Phase aus einer unterkühlten Schmelze. Diese Kristallisation einer unterkühlten Schmelze ist für die Kolloidchemie allerdings unmittelbar nur von geringer Bedeutung. Sie gestattet aber die in Frage kommenden meßbaren Größen und Erscheinungen klar hervorzuheben. Für die Kolloidchemie wichtig, aber weniger leicht zu behandeln, ist die Kristallisation aus einer übersättigten Lösung.

Die Keimbildungsgeschwindigkeit in unterkühlten Schmelzen.

Kühlt man einen geschmolzenen reinen Stoff unter seinen Gefrierpunkt ab, so läßt er sich in höherem oder geringerem Grade unterkühlen. Je tiefer die Temperatur unter den Gefrierpunkt sinkt, um so eher beginnt die Schmelze von einer oder mehreren Stellen aus zu kristallisieren. In einem gewissen Temperaturgebiet unterhalb des Gefrierpunktes ist diese Neigung zum Kristallisieren meist so groß, daß es schwer oder gar nicht gelingt, sie zu verhindern. Gelangt man aber rasch zu noch tieferen Temperaturen, so verschwindet diese Neigung wieder; die Schmelze wird zäh und erstarrt zu einem Glase.

Eine molekularkinetische Betrachtungsweise, wie sie *de Coppet*[1]) zuerst entwickelt hat, und wie sie ähnlich *Tammann*[2]) vertritt, wird dem beobachteten Verhalten am ersten gerecht. Die Moleküle der unterkühlten Flüssigkeit, deren Geschwindigkeiten dem mittleren Bewegungszustand entsprechen, sind sicher nicht geneigt, in das Raumgitter des Kristalls überzugehen, sonst müßte unmittelbar unterhalb des Gefrierpunktes eine starke Kristallbildung einsetzen. Wenn überhaupt, so ist nur ein kleiner Bruchteil der Moleküle befähigt, die Kristallisationszentren oder -keime zu bilden, von denen aus sich die weitere Kristallisation fortsetzt.

In welcher Weise die Bewegungsenergie der Moleküle für ihren Über-

[1]) Ann. d. chim. et d. phys. (5), **6**, 275 (1875); (8), **10**, 457 (1907).
[2]) Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903. S. 148 u. folg.

gang von einer Phase in die andere in Frage kommt, geht deutlich aus Versuchen von *Knudsen*[1]) hervor. *Knudsen* erzeugte einen Gasstrahl, etwa aus Quecksilberdampf, d. h. er ließ im Vakuum die Gasmoleküle durch eine enge Öffnung durchtreten, so daß nur die parallel zur Achse der Öffnung sich bewegenden Moleküle hindurchfliegen konnten, und prüfte, inwieweit sie beim Auftreffen auf eine Wand zurückgeworfen wurden oder nicht. Tritt kein Zurückwerfen ein, so finden sich die Quecksilbermoleküle alsbald auf der gekühlten Auftreffwand genau der Austrittsöffnung gegenüber. Werden sie zurückgeworfen, so bilden sie auch an den Wänden, die die Auftrefffläche rings umgeben, einen Belag. Es ergab sich, daß Quecksilbermoleküle an einer Quecksilberfläche nicht zurückgeworfen wurden, sondern schon beim ersten Anprall an ihr hafteten. War aber die Auftreffwand aus Glas, so mußte sie auf $-183°$ gekühlt sein, damit die *Hg*-Moleküle quantitativ an ihr hafteten. Bei einer Temperatur von $-78°$ wurde der größte Teil der Moleküle zurückgeworfen. Für verschiedene Stoffe war die maßgebende Temperatur verschieden. Wurden Kupfermoleküle statt der Quecksilbermoleküle untersucht, so hafteten jene schon an Glas bei Temperaturen zwischen $+350$ und $+575°$.

Ein derartiges Haften ist nun, wie *Knudsen* mit Recht hervorhebt, wohl die Voraussetzung für eine Keimwirkung. Die kinetische Energie der Moleküle beim Zusammenstoß darf über einen bestimmten kleinen Wert nicht hinausgehen. So werden also auch in einer unterkühlten Schmelze nur Moleküle mit genügend kleiner Bewegungsenergie aneinander haftend einen kleinsten Kristall als Keim bilden können. Ob außer dieser Forderung an die Bewegungsenergie auch andere Bedingungen von den fraglichen Molekülen eingehalten werden müssen, daß etwa nur Moleküle mit irgendwie veränderten Quantenbahnen imstande sind, beim Zusammenstoß einen Kristallkeim zu bilden, steht dahin, ist aber nicht unwahrscheinlich.

Als sicher kann es gelten, daß bei noch niedrigerer Temperatur die Bedingungen für die Keimbildung wieder ungünstiger werden, weil die Abnahme der Molekularbewegung mit der Annäherung an den absoluten Nullpunkt und die Zunahme der Zähigkeit das Zusammentreten bevorzugter Moleküle zu Keimen benachteiligt.

Nennt man Keimbildungsgeschwindigkeit die in der Gewichts-

[1]) Ann. d. Physik (4), **50**, 472 (1916). Die neueren, z. T. noch unveröffentlichten Untersuchungen *Volmers* über die Kristallisation aus Metalldämpfen [*Volmer*, Zeitschr. f. Physik **5**, 31 (1921), *R. Groß* u. *Volmer*, ebendort **5**, 188 (1921), *Volmer* u. *Estermann*, ebendort **7**, 1 u. 13 (1921)] werden in diesem Zusammenhang sowohl die Theorie der Keimbildung wie voraussichtlich auch die der Kristallisationsgeschwindigkeit wesentlich fördern.

einheit unterkühlter Flüssigkeit pro Zeiteinheit entstehende Zahl der Keime oder Kristallisationsmittelpunkte — *de Coppet* und *Tammann* nennen diese Größe spontanes Kristallisationsvermögen —, so muß diese mit sinkender Temperatur durch ein Maximum gehen. Eine bildliche Darstellung auf Grund der *Maxwellschen* Verteilungskurve, die der *de Coppets*

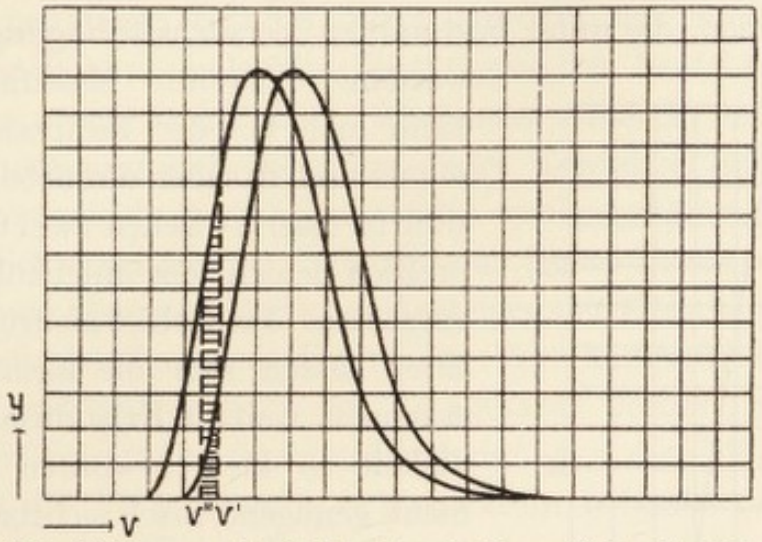


Fig. 66. Keimbildungsgeschwindigkeit und *Maxwell*sche Verteilungskurve.

ähnelt, macht dies deutlich (siehe Fig. 66). In dieser Verteilungskurve sind bekanntlich als Abszissen die Geschwindigkeiten der Moleküle v eingetragen, als Ordinaten die relativen Wahrscheinlichkeiten

$$y = \frac{4}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3}\, v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}, \tag{1}$$

mit der die jeweilige Geschwindigkeit v auftritt, und zwar ist α die wahrscheinlichste Geschwindigkeit. Die keimbildenden Moleküle haben eine kleinere Geschwindigkeit als dem Durchschnitt entspricht, und zwar wird man ein gewisses Gebiet wirksamer Geschwindigkeiten eingrenzen können. Die Bedeutung der oberen Grenze v' erhellt aus dem eben erwähnten Versuche *Knudsens*; die untere Grenze v'' beruht, wie gesagt, auf der mit sinkender Temperatur zunehmenden Zähigkeit und abnehmenden Molekularbewegung. Die Fläche zwischen v' und v'' ist der Zahl der keimbildenden Moleküle proportional. Sinkt die Temperatur, so verschiebt sich die Kurve nach links. Es wird sich die Fläche vergrößern, die Zahl der für die Keimbildung befähigten Moleküle nimmt zu. Sie erreicht ein Maximum, wenn die Fläche zwischen v' und v'' in das Maximum der Kurve fällt. Sie nimmt wieder ab, wenn sie bei weiter sinkender Temperatur auf die andere Seite der Kurve gelangt; dort sind also Moleküle zur Keimbildung befähigt, deren Geschwindigkeit die wahrscheinlichste Geschwindigkeit übertrifft.

Tammann[1]) hat nun in der Tat nachgewiesen, daß die Keimbildungsgeschwindigkeit in dieser Weise mit sinkender Temperatur, also wachsender Unterkühlung, ein Maximum durchläuft. In Fig. 67 ist die Keimbildungsgeschwindigkeit des Piperins dargestellt; als Ordinaten sind die Keimbildungsgeschwindigkeiten (abgekürzt Ke. G.), als Abszissen die Temperaturen aufgetragen. Als Keimbildungsgeschwindigkeit findet sich die Zahl von Keimen, die unter bestimmten Versuchsbedingungen festgestellt wurden. Was ihre Messung betrifft, so kann man bei der Temperatur des Maximums und darüber unmittelbar die Keimzahl in einer zwischen zwei Glasplatten gepreßten Schicht der unterkühlten Schmelze auszählen. Im Gebiet niedrigerer Temperaturen lassen sich die Keime meist nicht erkennen, weil die Kristallisationsgeschwindigkeit so klein geworden ist, daß sich nicht genügend rasch sichtbare kleine Kriställchen aus dem Keim bilden. *Tammann* wendet unter diesen Umständen folgenden Kunstgriff an: er kühlt die Schmelze eine bestimmte Zeit auf die niedrige Temperatur ab, erwärmt sie dann rasch auf eine etwas höhere Temperatur, so daß die Kristallisationsgeschwindigkeit schon groß genug ist, die Keimbildungsgeschwindigkeit aber noch klein bleibt. Die bei niedriger Temperatur entstandenen Keime werden gewissermaßen »entwickelt«, indem man sie sich bei höherer Temperatur zu sichtbaren größeren Kriställchen ausbilden läßt. Ein anderes von *Tammann*[2]) angewandtes Verfahren besteht darin, daß man in einem mit der unterkühlten Schmelze gefüllten Rohr ein Temperaturgefälle erzeugt. Die Stelle, an der sich die meisten Kristalle zeigen, entspricht der Temperatur des Maximums der Keimbildungsgeschwindigkeit.

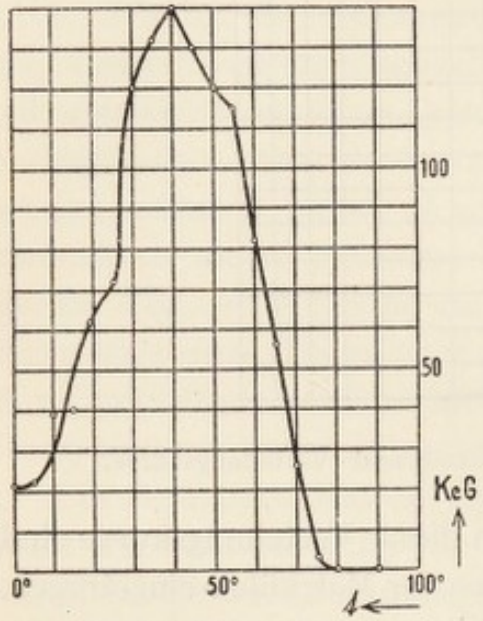


Fig. 67. Abhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit von der Temperatur.

Der steile Anstieg der *Maxwellschen* Verteilungskurve (Fig. 66) bringt es mit sich, daß auch die Keimbildungsgeschwindigkeit sehr stark mit

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 442 (1898). Kristallisieren und Schmelzen, S. 151. Auch bei den unterkühlten Metallschmelzen von Antimon und Wismut fand *Bekier* [Zeitschr. f. anorg. Chemie **78**, 178 (1912)] derartige Maxima der Keimbildungsgeschwindigkeit.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **87**, 248 (1914).

wachsender Unterkühlung ansteigt. Dies hat die zuerst von *W. Ostwald*[1]) erwogene Anschauung nahegelegt, daß unterhalb des Gefrierpunktes zunächst ein metastabiles Temperaturgebiet liege, in dem sich von selbst keine Kristalle bilden; eine metastabile Grenze scheide dies Gebiet von dem labilen Temperaturgebiet, in dem die Kristallisation notwendig eintrete. *Miers* und Frl. *Isaac*[2]) glaubten ihre Versuche an übersättigten Lösungen — bei denen man in dieser Hinsicht mit ähnlichen Verhältnissen zu rechnen hat — als eine Bestätigung des Bestehens einer metastabilen Grenze ansehen zu dürfen. Sie fanden nämlich, daß, während bei geringer Übersättigung sich höchstens einige Kristallzentren an der Oberfläche bildeten, bei einer verhältnismäßig wenig größeren Übersättigung plötzlich ein Schwarm feinster Kristalle das ganze Innere der Flüssigkeit erfüllte. Aber ein derartig plötzliches Ansteigen der Keimbildungsgeschwindigkeit ist auch durchaus auf Grund der Verteilungskurve zu erwarten. Wie hier ein Schwellenwert der Temperatur besteht, so findet man ähnliche Schwellenwerte bei anderen Erscheinungen, die sich in entsprechender Weise auf die Verteilungskurve zurückführen lassen (vgl. S. 611).

Zugunsten der kinetischen Deutung sprechen auch andere Erfahrungen; namentlich die große Empfindlichkeit gegen Fremdstoffe, sowohl gegen solche, die gelöst sind, wie solche, die sich als feste Teilchen in der Schmelze befinden. Die Versuche nach dieser Richtung sind noch nicht weit genug ausgedehnt worden, daß sich irgend etwas Zuverlässiges darüber sagen ließe, welche Eigenschaften für diese Beeinflussung maßgebend sind. Es kann sowohl die Kernzahl wie die Temperatur des Maximums verändert werden. *Tammann*[3]) fand z. B., daß bei unterkühltem Betol Salizylsäure und Rohrzucker die Kernzahl verringern, Anissäure sie erhöht; Glaspulver setzte sie auf null herab, Schmirgel- und Bergkristallpulver steigerten sie. Ein engerer Zusammenhang zwischen Maximum der Keimbildungsgeschwindigkeit und der Zähigkeit besteht nicht. Auch Form und Aussehen der Keime verändern sich mit der Natur der zugesetzten Fremdstoffe[4]).

Die große Empfindlichkeit gegen Fremdstoffe erschwert das Urteil darüber, von welchen Eigenschaften der reinen Flüssigkeit die Keimbildungsgeschwindigkeit und die Lage des Maximums, also mit anderen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 302 (1897); Lehrb. d. allgem. Chemie. Leipzig 1902. Bd. II, S. 773; siehe auch S. 751.

[2]) *Miers* u. Frl. *Isaac*, Journ. Chem. Soc. **89**, 413 (1906); **93**, 927 (1908); Frl. *Isaac*, ebendort **93**, 384 (1908).

[3]) Loc. cit., S. 438.

[4]) *Hartmann*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **88**, 128 (1914).

Worten die Unterkühlbarkeit, abhängt. Eine Übersicht über das Verhalten einer großen Zahl von Stoffen findet man in der obenerwähnten Untersuchung *Tammanns*.

Den bekannten Einfluß des Reibens auf die Keimbildungsgeschwindigkeit hat *S. W. Young*[1]) dadurch quantitativ zu verfolgen gesucht, daß er in einer unterkühlten Flüssigkeit unter vergleichbaren Bedingungen rührte oder einen kleinen Fallhammer, der verschieden belastet werden konnte, in der Schmelze auf einen Ambos fallen ließ. Die bisherigen Versuche erlauben noch keine Entscheidung darüber, ob es auf die rein mechanische Wirkung des Stoßes ankommt, oder ob auch der Stoff, aus dem Hammer und Ambos bestehen, unmittelbar von Einfluß ist. Im letzteren Falle wäre die Wirkung wohl auf die durch gepulverte feste Stoffe zurückzuführen, die oben erwähnt wurde. Jedenfalls ergab sich, daß man bei Wasser schon bei $^1/_{10}°$ Unterkühlung die Kristallisation auf diesem Wege auslösen konnte. Ein weiterer Beweis dafür, daß ein metastabiles Gebiet in dem Sinn, daß in ihm nur durch von außen eingebrachte Kristallkeime die Kristallisation hervorgerufen werden kann, nicht besteht.

Die Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Lösungen.

In übersättigten Lösungen liegen die Verhältnisse bezüglich der Keimbildungsgeschwindigkeit durchaus ähnlich. Es lassen sich auch dieselben kinetischen Betrachtungen anstellen. Nur hat man hier eine zweifache Veränderlichkeit: Man kann bei gegebener Übersättigung die Temperatur erniedrigen oder bei gegebener Temperatur die Übersättigung erhöhen. Daß bei der Entstehung von Hydraten z. B. auch die Moleküle des Lösungsmittels in den Keim einzutreten haben, braucht die Voraussetzungen für die Bildung eines Keimes nicht schwieriger zu gestalten, da man wohl in der Regel annehmen darf, daß die Wassermoleküle in den zusammentretenden Lösungsmolekülen bzw. Ionen enthalten sind. Auch hier hat man unmittelbar in der Nähe der Sättigung eine Schwelle, innerhalb der die Wahrscheinlichkeit einer Kristallbildung überaus klein ist. Bei stärkerer Übersättigung nimmt die Keimbildungsgeschwindigkeit wiederum sehr rasch zu.

Man hat bei den übersättigten Lösungen noch damit zu rechnen, daß auch die Größe der Keime von der Übersättigung der Lösung und der Temperatur abhängt. Denn nach den Betrachtungen auf S. 208 hat ein

---

[1]) *S. W. Young*, Journ. Americ. Chem. Soc. **33**, 148 (1911); *S. W. Young* u. *R. J. Cross*, ebendort **33**, 1375 (1911); *S. W. Young* u. *van Sicklen*, ebendort **35**, 1067 (1913).

kleines Kriställchen, wie es der Keim ist, eine größere Löslichkeit als ein größerer Kristall, er wird also erst bei einer gewissen Übersättigung überhaupt beständig sein; bei geringerer wird er sich lösen, bei größerer weiterwachsen. Um diese Beziehung zahlenmäßig zu fassen, muß man mit *W. J. Jones* und *I. R. Partington*[1]) den Radius eines kugelförmig gedachten Keims als Funktion der Löslichkeit und der Temperatur nach der Gleichung (vgl. S. 208)

$$\ln \frac{L_\omega}{L} = \frac{2\sigma M}{RT\varrho r} \tag{1}$$

erörtern. Es steht der Radius r des Kristallkeims mit der erhöhten Löslichkeit oder Übersättigung L_ω und der Übersättigungstemperatur T im Gleichgewicht. Betrachtet man die Veränderlichkeit dieser Gleichung mit der Temperatur, so ist zu bedenken, daß auch L eine Funktion der Temperatur ist. *W. J. Jones* und *I. R. Partington* setzen für sie die Gleichung

$$\ln L = \frac{u_0}{RT} - \frac{\alpha}{R} \ln T + k; \tag{2}$$

hier ist u_0 die Lösungswärme beim absoluten Nullpunkt, α eine von den spezifischen Wärmen abhängige Größe, k die Integrationskonstante. Man hat also

$$L_\omega = e^{\left\{\frac{2\sigma}{RT\varrho r} + \frac{u_0}{RT} - \frac{\alpha}{R} \ln T + k\right\}} \tag{3}$$

Vergleicht man mit dieser Formel die für eine Temperatur $T + dT$ gültige, so gelangt man zu einer Differentialgleichung

$$-dT\left\{\frac{1}{T} + \frac{k_1 r}{T} + k_2 r\right\} - \frac{dr}{r} = 0. \tag{4}$$

In dieser ist

$$k_1 = \frac{u_0 \varrho}{2\sigma} \text{ und } k_2 = \frac{\alpha \varrho}{2\sigma}.$$

Nun kann man α gegen u_0, also k_2 gegen k_1 vernachlässigen, so daß man durch Integration von 4 zur Formel

$$T = C\left\{1 + \frac{1}{k_1 r}\right\} \tag{5}$$

gelangt, wo C eine Integrationskonstante ist. Ist die Lösungswärme u_0, wie es die Regel ist, negativ, so ist k_1 negativ; folglich

$$1 + \frac{1}{k_1 r} < 1.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 291 (1914).

Nimmt dann der Radius des Teilchens r ab, so nimmt auch nach (5) T ab, d. h. bei negativer Lösungswärme nimmt der in der Lösung noch gerade beständige Keim mit sinkender Temperatur (also steigender Übersättigung) an Größe ab.

Bei solchen Lösungen ist also die Neigung zu kristallisieren bei geringer Übersättigung äußerst klein. Die kleineren Keime, die sich verhältnismäßig leicht bilden könnten, sind instabil und lösen sich gleich wieder auf; die größeren, die stabil sind, können sich eben wegen ihrer Größe nicht leicht bilden. Bei sinkender Temperatur werden die Verhältnisse immer günstiger: nicht nur, weil die Zahl der Moleküle mit kleiner Bewegungsenergie immer größer wird, sondern weil auch kleinere, leicht sich bildende Keime beständig sind und sich nicht rasch wieder auflösen. Das Anwachsen der Keimbildungsgeschwindigkeit wird daher überaus steil sein, wie es die Versuche von *Jaffé*[1]) und *Miers* und Frl. *Isaac*[2]) auch erkennen lassen.

Merkwürdige Verhältnisse müssen bei positiver Lösungswärme auftreten. Es ist dann

$$1 + \frac{1}{k_1 r} > 1,$$

d. h. mit sinkender Korngröße wächst die Übersättigungstemperatur. Es widerstreiten sich also zwei Einflüsse: sinkende Temperatur begünstigt die Kristallbildung, weil die Bewegungsenergie kleiner wird; sie benachteiligt sie, weil der stabile Keim an Größe wächst, und entsprechend umgekehrt liegt es bei steigender Temperatur. Bei einer wäßrigen Calciumbutyratlösung wurde von Frl. *M. Jones* und *I. R. Partington*[3]) ein derartiges Verhalten gefunden: eine bei 18° gesättigte Lösung schied unter Paraffinöl auf 50° erhitzt bei 42° Kristalle aus.

Aus Gleichung (1), S. 441 läßt sich auch die sogenannte Impfschwelle berechnen, d. h. diejenige Kristallgröße, die notwendig ist, damit ein Kristallkeim eine übersättigte Lösung zum Auskristallisieren bringt. Solange das r des Kriställchens kleiner ist als es die vorhandene Übersättigung nach der Gleichung (1) fordert, löst es sich auf; erst wenn r mindestens so groß ist, daß es der Gleichung genügt, kann es die Kristallisation auslösen. *Johnsen*[4]) berechnet Versuche *W. Ostwalds*[5]) an Natriumchlorat von diesem Standpunkte aus, wobei er allerdings, da das σ des Natriumchlorats nicht

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 565 (1903).
[2]) Loc. cit., S. 439.
[3]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1019 (1915).
[4]) Zentralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1917, S. 87.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 289 (1897).

bekannt ist, einen Wert einsetzt, wie ihn ungefähr *Hulett* an Gips gefunden hat (vgl. S. 209). Es ergibt sich ein Volum des kleinsten Kristalls von etwa 10^{-11} ccm, was mit den *Ostwaldschen* Messungen der Größenordnung nach übereinstimmt.

Auch in Lösung beobachtet man die gleiche Empfindlichkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit gegenüber gelösten Fremdstoffen, festen Teilchen u. dgl. *Jaffé*[1]) fand z. B., daß der Schwellenwert bei übersättigten wäßrigen Salpeterlösungen erheblich zunahm, wenn er die Lösung häufig und sorgfältig filtrierte.

Dieser Umstand, wie die Abhängigkeit von so mannigfachen, wenig bekannten Einflüssen — abgesehen von den kinetischen Größen hat man die Bedingungen, die die Größe des kleinstmöglichen Keims beherrschen — verbieten vorläufig jeden Schluß darauf, in welchem Zusammenhang die chemische Konstitution und die Fähigkeit eines Stoffes, leichter oder schwerer übersättigte Lösungen zu geben, stehen. Bei übersättigten Lösungen, wie bei unterkühlten Schmelzen macht sich stark der Umstand geltend, daß der auskristallisierende feste Stoff mehrere Formen haben kann. Sehr häufig wird dabei beobachtet, daß sich beim spontanen Kristallisieren gerade die instabilen Formen bevorzugt ausscheiden. So schied sich nach *de Coppet*[2]) aus übersättigten Glaubersalzlösungen das unbeständige Heptahydrat weit vor dem beständigen Dekahydrat ab, nach *Jaffé* in einer Salpeterlösung eine unbeständige rhomboedrische Form des Salpeters statt der beständigen rhombischen, um nur einige besonders sorgfältig untersuchte Fälle zu nennen. Es ist dies zunächst auffallend, weil die unbeständige Form die größere Löslichkeit hat und den niedrigeren Schmelzpunkt. *De Coppet* gibt folgende Erklärung für dies Verhalten: Der Gehalt an freier Energie ist bei der instabilen Form größer als bei der stabilen. Es können sich daher auch Moleküle mit größerer Bewegungsenergie an der Bildung der instabilen Form beteiligen als bei der Bildung der stabilen Form. Da bei einer Temperatur, der eine geringere Unterkühlung oder Übersättigung entspricht, die Zahl der Moleküle mit größerer Bewegungsenergie größer ist als bei niedriger Temperatur (siehe S. 437 und Fig. 66), so ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung der instabilen Form zunächst auch größer, und sie bildet sich beim Unterkühlen bzw. Übersättigen zuerst. Dies wäre dann auch die Erklärung für die sogenannte *Ostwaldsche* Stufenregel, nach der allgemein die Bildung der unbeständigen Form bevorzugt ist.[3])

[1]) Loc. cit., S. 442. [2]) Loc. cit., S. 435.

[3]) Daß auch ausgeprägte Ausnahmen vorkommen und nach dieser kinetischen Theorie durchaus vorkommen können, ist nicht zu vergessen. So scheidet

Die Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Schmelzen.

Eine zweite, von der Keimbildungsgeschwindigkeit unabhängige kinetische Größe ist die Kristallisationsgeschwindigkeit (abgekürzt K. G.), die Geschwindigkeit, mit der einmal gebildete Kristallkeime in einer unterkühlten Schmelze oder übersättigten Lösung weiter wachsen. Jede Flächenart eines Kristalls hat ihre charakteristische K. G. (senkrecht zu der betreffenden Fläche), die auch in einer für jede Flächenart charakteristischen Weise von der Temperatur, von Fremdstoffen usw. abhängt. *Nacken*[1]) ist es letzthin gelungen, die K. G. verschiedener Flächenarten am Salol, allerdings unter besonderen Versuchsbedingungen — er verfolgte die Kristallisation angeschmolzener Kristalle zwischen Deckgläsern unter

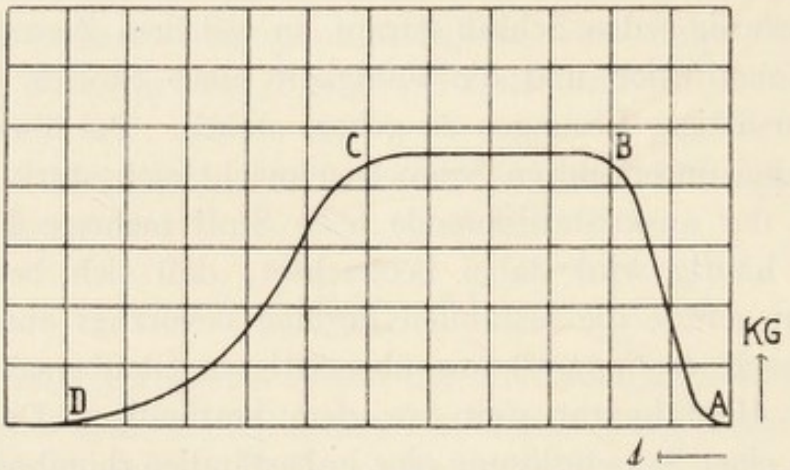


Fig. 68. Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur.

dem Mikroskop — zu messen; die K. G. waren in der Tat recht verschieden und hingen in verschiedener Weise von der Temperatur ab.

Sonst hat man bisher nur die sogenannte lineare Kristallisationsgeschwindigkeit gemessen, die nach *Gernez*'[2]) Vorgang von *Tammann*[3]) und seinen Schülern eingehend untersucht worden ist. Man mißt sie folgendermaßen: Die unterkühlte Schmelze wird in ein gerades oder U-förmiges Kapillarrohr eingesaugt, in ein Bad von bestimmter Temperatur gestellt und von dem einen Ende aus mit einem Keim des festen Stoffes geimpft. Die Kristallisation pflanzt sich dann durch die Schmelze fort, mit einer gut erkennbaren Grenze zwischen Kristallmasse und Flüssigkeit, so daß man den von der Grenze in einer bestimmten Zeit zurückgelegten

sich aus übersättigten, wäßrigen Na_2CO_3-Lösungen das labile Heptahydrat nur selten ab, Eis, Mono- und Dekahydrat werden bevorzugt [*B. M. Jones*, Journ. Chem. Soc. **95**, 1672 (1909)].

[1]) Zentralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1917, 191.

[2]) Compt. rend. **95**, 1278 (1882).

[3]) Kristallisieren und Schmelzen. S. 131 u. folg.

Weg an einer Skala ablesen kann. Man gibt die so gemessenen Kristallisationsgeschwindigkeiten meist in Millimetern in der Minute an. Im Gegensatz zu der K. G. der einzelnen Flächenarten hat die lineare K. G. kristallographisch keinen eindeutigen Sinn.

Die lineare K. G. hängt stark von der Unterkühlung ab. Bei geringer Unterkühlung klein, wächst sie mit sinkender Temperatur, erreicht einen maximalen Wert, der oft angenähert über ein erhebliches Temperaturgebiet unverändert bleibt, und sinkt dann wieder (siehe Fig. 68). In Fig. 68 ist der Schmelzpunkt als Nullpunkt des Koordinatennetzes genommen. *Tammann*[1]) glaubt, daß dieser Verlauf nur in beschränktem Maße die wahre Abhängigkeit der K. G. von der Temperatur wiedergibt und weitgehend durch die Bedingungen des Wärmeabflusses gefälscht ist. Er nimmt an, daß im Gebiet des Anstieges der K. G. dicht unterhalb des Schmelzpunktes die Wärmeabführung so ungenügend ist, daß die Grenzfläche über die Schmelztemperatur erwärmt wird, wodurch die K. G. beeinträchtigt wird. Beim Sinken der Temperatur nimmt diese Störung immer mehr ab, bis im Gebiet der konstanten K. G. die Bedingungen des Wärmeabflusses solche sind, daß an der Grenzfläche gerade die Schmelztemperatur herrscht. Bei noch niedrigerer Temperatur fällt auch an der Grenzfläche die Temperatur unter die Schmelztemperatur, und nun sinkt auch die K. G., weil ihre wahre Abhängigkeit von der Temperatur gleich vom Schmelzpunkt ab eigentlich derart ist, daß sie mit sinkender Temperatur abnimmt.

Nach Versuchen von *Nacken*[2]) ist diese Auffassung nicht zutreffend. Einmal konnte er nachweisen, daß bei Benzophenon und Salol die Temperatur im Inneren eines Kristallpolyeders, der in einer unterkühlten Schmelze wuchs, schon wenige Grade unterhalb des Schmelzpunktes merklich tiefer liegt als die Schmelztemperatur. Dann führte er auch Versuche in der Weise aus, daß er Kristalle in einer Schmelze wachsen ließ, die auf Schmelztemperatur erhalten wurde, während man den Kristall selbst abkühlte; dieser, ein durch Anschmelzen erzeugtes halbkugeliges Kristallstück, war an einem Metallstabe befestigt. Solange die durch die Kristallisation erzeugte Wärmemenge die von außen abgeführte wettmacht, bleibt an der Oberfläche des Kristalls die Schmelztemperatur erhalten. Nur das Wärmeleitvermögen regelt die Gestalt des Kristallstückes: es bleibt halbkugelig (bei regulären Kristallen), oder ellipsoidisch (bei Kristallen anderer Kristallsysteme). Wird aber die Wärmeableitung stärker, so kann es dahin

[1]) Kristallisieren und Schmelzen, S. 133 u. folg.; Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 326 (1897); **26**, 307 (1898); *J. Friedlaender* u. *Tammann*, ebendort **24**, 152 (1897).

[2]) Neues Jahrbuch f. Min., Geol. u. Pal. **2**, 133 (1915).

kommen, daß sie größer wird als die Wärmezufuhr, die durch die Kristallisation bedingt ist; dies tritt zuerst für die Kristallfläche mit der kleinsten K. G. ein. An Punkten der Kristalloberfläche, die dieser Kristallfläche angehören, sinkt die Temperatur unter die des Schmelzpunktes. Die K. G. ist dort als langsamster Vorgang für die auskristallisierende Menge maßgebend. Es bildet sich auf dem abgerundeten Kristallstück eine Fläche aus. Wird die Wärmeableitung noch größer, so wird auch für die Flächenarten mit größerer K. G. der Punkt erreicht, daß die Wärmezufuhr nicht genügt; die Temperatur sinkt also auch dort unter die Schmelztemperatur und es bilden sich weitere Flächen aus. Wäre die *Tammannsche* Theorie richtig, so müßte bei derartigen Versuchen erst bei einer starken Unterkühlung, wie sie etwa dem Punkt *C* in Fig. 68 entspricht, die Ausbildung von Flächen beginnen; bei Benzophenon also bei Unterkühlungen von über 40°, da bei einem Schmelzpunkt von 47,7° erst unter 0° die K. G. merklich abzunehmen beginnt. Tatsächlich fand aber *Nacken*, daß bei Salol und Benzophenon geringe Unterkühlungen von 1,5—2° genügten, um Flächen zu erzeugen, d. h. die Temperatur der Kristalloberfläche unter die des Schmelzpunktes zu erniedrigen. Nur bei Wasser, dessen K. G. sehr groß ist (vgl. Tabelle 99, S. 447), gelang es nicht, die Abkühlung so weit zu treiben, daß Flächen entstanden. Hieraus muß man also folgern, daß der durch Fig. 68 wiedergegebene Verlauf tatsächlich für die Abhängigkeit der K. G. von der Temperatur maßgebend ist; wie die Keimbildungsgeschwindigkeit geht auch die K. G. mit sinkender Temperatur durch ein Maximum. Es ist oft so flach, daß die K. G. über ein größeres Temperaturgebiet konstant bleibt. Dieser Verlauf erklärt sich wohl grundsätzlich ähnlich wie der bei der Keimbildungsgeschwindigkeit (vgl. S. 437); nur kommt es nicht auf die geringere Bewegungsenergie zweier oder mehrerer Moleküle der Schmelze an, sondern auf die Bewegungsenergie der Moleküle und Kristallkeime, die auf die feste kristallisierte Fläche stoßen, um dort in das Raumgitter eingeordnet zu werden.

Trotz dieser Ähnlichkeit zwischen Keimbildungsgeschwindigkeit und K. G. sprechen die bisherigen Erfahrungen dafür, daß sie weitgehend unabhängig voneinander sind. Als Beispiel sei folgendes angeführt: Piperonal und Apiol schmelzen bei nicht zu weit auseinander liegenden Temperaturen, Piperonal bei 37°, Apiol bei 30°. Die K. G. des Apiols beträgt 7,13 mm/Min. bei 0° [1]), die des Piperonals ist bei dieser Temperatur auch klein[2]). Trotz dieser Ähnlichkeit bezüglich der K. G. ist die Keimbildungsgeschwindig-

[1]) *Tammann*, Kristallisieren und Schmelzen, S. 146.
[2]) *Tammann*, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 476 (1898).

keit des Piperonals so groß, daß es kaum gelingt, es auf 0° abzukühlen, ohne daß es spontan kristallisiert. Apiol bleibt dagegen bei 0° viele Stunden lang flüssig[1]).

Wie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, so zeichnen sich auch die Kristallisationsgeschwindigkeiten dadurch aus, daß sie überaus verschieden sind. Die nachfolgende Tabelle, die eine Reihe von maximalen Kristallisationsgeschwindigkeitswerten enthält, läßt die ungeheuren Unterschiede, wie sie etwa zwischen der K. G. des Phosphors — 60 000 mm/Min. — und der des Salols — 1 mm/Min. — bestehen, erkennen.

Tabelle 99.
Maximale Kristallisationsgeschwindigkeiten.

Stoff	Schmelzpunkt in Grad	Temperatur des Bades in Grad	K.G. $\frac{\text{mm}}{\text{Minute}}$	Beobachter und Bemerkungen
Phosphor	44	+ 25	60000	*Gernez*[2]) kein maximaler Wert
Wasser	0	— 9,07	6840	*Walton* u. *Judd*[3]) kein maximaler Wert
Pikrinsäure	122	+ 85	858	*Bogojawlenski*[4])
Azobenzol	67,1	+ 37	600	*J. Friedländer* u. *Tammann*[5])
Benzophenon (rhombisch) .	47,7	+ 20	59,5	*v. Pickard*[6])
Benzophenon (monoklin) .	25	+ 5	2,4	*Tammann*[7])
Benzoin.	136	+ 80	21,4	*Bogojawlenski*[4])
Salol I (rhombisch) . . .	42	+ 20	3,46	*Tammann*[8])
Salol II	38,8	+ 20	1,0	*Tammann*[8])

Aus der Tabelle geht an den Beispielen des Benzophenons und des Salols noch hervor, daß verschiedene feste Formen ein und desselben Stoffes verschiedene Werte der K. G. haben.

Erst wenn man die wahre K. G. der einzelnen Flächenarten eines Kristalls kennt, wird man voraussichtlich Schlüsse auf den Zusammenhang

[1]) *Tammann*, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 472 u. 476 (1898); auch eigene Versuche.
[2]) Loc. cit., S. 444.
[3]) Journ. Phys. Chem. **18**, 722 (1914).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 585 (1898).
[5]) Loc. cit., S. 445.
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 17 (1902).
[7]) Kristallisieren und Schmelzen, S. 146.
[8]) Ebendort, S. 147.

zwischen K. G. und Konstitution ziehen können. Jedenfalls hat es jetzt schon den Anschein, als ob die höher molekularen organischen Stoffe mit ihrem verwickelten Bau eine kleinere K. G. haben als die einfacher gebauten anorganischen Stoffe.

Der Einfluß von Fremdstoffen auf die Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Schmelzen.

Sehr stark und auffallend ist der Einfluß in der Schmelze gelöster Stoffe auf die K. G. Am einfachsten liegen die Verhältnisse im Gebiete der stationären maximalen K. G. Da läßt sich sagen, daß dort so gut wie alle Stoffe die K. G. erniedrigen, wie aus den Versuchen von *v. Pickardt*[1]) und *Padoa* und *Galeati*[2]) hervorgeht. Es spricht viel dafür, daß diese Wirkung der Fremdstoffe auf ihrer Adsorption an der Grenzfläche Kristall-Schmelze beruht[3]), was *Marc* zuerst (vgl. S. 461) bei der Kristallisation aus Lösungen berücksichtigt hat. Daß eine solche Adsorption die K. G. stark herabsetzen muß, leuchtet ein: Man kann sich vorstellen, daß die adsorbierten Fremdstoffmoleküle dem Grundsatz der Verdrängung gemäß (vgl. S. 194) die Zahl der Moleküle kleiner Bewegungsenergie verringern, die in das Kristallgitter einzutreten befähigt sind; oder daß sie einen Teil der Grenzfläche in Beschlag nehmen, so daß die zum Eintritt befähigten Moleküle beim ersten Anprall nicht haften bleiben. Als relative Erniedrigung der K. G. kann man den Ausdruck $\frac{g_0 - g}{g_0}$ wählen, wo g_0 die K. G. der reinen Schmelze, g die der verunreinigten ist[4]). Es soll also die relative Erniedrigung $\mathfrak{g} = \frac{g_0 - g}{g_0}$ proportional der adsorbierten Menge a sein.

$$\mathfrak{g} = \frac{g_0 - g}{g_0} = \varkappa a \qquad (1)$$

---

[1]) Loc. cit., S. 447.

[2]) Gazz. chim. ital. **35**, I, 181 (1904).

[3]) *Freundlich*, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 245 (1910).

[4]) Der Ausdruck $\frac{g_0 - g}{g_0}$ ist insofern bedenklich, als für große Konzentrationen der Fremdstoffe g negative Werte bekäme, was unmöglich ist. Man nimmt deshalb vielleicht besser mit *Marc* statt seiner den Ausdruck $\ln \frac{g_0}{g}$. Solange g und g_0 wenig voneinander verschieden sind, geht $\ln \frac{g_0}{g}$ in $\frac{g - g_0}{g}$ über, wenn man den Logarithmus in einer Reihe entwickelt und die höheren Glieder vernachlässigt. Für größere Unterschiede zwischen g_0 und g läßt sich aber $\frac{g_0 - g}{g_0}$ besser nach Gleichung (2) S. 449 berechnen als $\ln \frac{g_0}{g}$.

und für a soll die Adsorptionsisotherme

$$a = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

gelten. Folglich

$$\mathfrak{g} = \frac{g_0 - g}{g_0} = \varkappa \cdot \alpha c^{\frac{1}{n}} = k c^{\frac{1}{n}}, \qquad (2)$$

Wie weit die Übereinstimmung geht, zeigt die nachfolgende Tabelle, in der als c einfach die Konzentration des Fremdstoffes in der Schmelze genommen wurde[1]).

Tabelle 100.

Erniedrigung der K.G. von Benzophenon durch Brenzkatechin[2]).

$g_0 = 59{,}5$; $k = 0{,}2884$; $\frac{1}{n} = 0{,}4645$; $t = 20°$.

c (Mol. Brenzkatechin auf 100 Mol. Benzophenon)	g (beobachtet)	g (berechnet)
0,25	50,0	50,5
1	43,5	42,3
2	36,5	35,8
4	26,1	26,8
8	13,4	14,3

Der Wert von $\frac{1}{n}$ liegt, wie es die Adsorptionsisotherme fordert, zwischen 0,2 und 0,6.

Bei höheren Konzentrationen weicht das nach Formel (2) berechnete $\mathfrak{g}$ von dem beobachteten ab: Die $\lg \mathfrak{g} - \lg c$-Kurve ist nicht gerade, sondern gegen die $\lg c$-Achse konkav gekrümmt, d. h. die adsorbierte Menge nimmt ab und nähert sich einer Sättigung, wie es bei der Adsorption in größeren Konzentrationen beschrieben wurde (vgl. S. 246). Auch dies also in völligem Einklang mit der Theorie der Adsorption.

Als weitere Regelmäßigkeit hebt *v. Pickardt* hervor, daß viele Stoffe — es sind so gut wie ausschließlich aromatische, wie Brenzkatechin, Benzoesäure, Benzoin, Naphthalin u. a. m. untersucht worden — in äquimolarer Lösung die K. G. des Benzophenons gleich stark herabsetzen, die Konstante k ist gleich, wenn man c in Molen rechnet. Auch dies läßt sich auf Grund

[1]) Dies ist streng nicht richtig, dürfte aber hier zulässig sein, weil die adsorbierte Menge sicher recht klein ist, die Gleichgewichtskonzentration daher nur wenig verschieden.

[2]) Nach Messungen von *v. Pickardt*, loc. cit., S. 447.

der Adsorption erklären. Es wurde schon auf S. 263 bemerkt, daß vielfach verwandte Stoffe in äquimolarer Konzentration gleich stark adsorbiert werden, und im besonderen konnte gezeigt werden, daß solche Stoffe, wie sie *v. Pickardt* benutzt hat — Brenzkatechin, Benzoesäure, Salizylsäure, *m*-Nitrobenzoesäure, Benzoin —, in Azetonlösung von Kohle in äquimolarer Lösung sehr nahe gleich stark adsorbiert werden[1]).

Aber es wäre sicher unrichtig, den Einfluß der Fremdstoffe auf die K. G. einseitig einer Adsorption zuzuschreiben. Dies geht schon aus Messungen von *F. Dreyer*[2]) hervor, der den Einfluß von Fremdstoffen auf den ganzen Verlauf der K. G.-Temperaturkurve verfolgt hat. Es ergab sich, daß der auf- und absteigende Ast der Kurve nicht gleichartig von Fremdstoffen beeinflußt werden; daher können diese auch die Lage des Maximums verschieben. — Bei den eben erörterten Versuchen von *v. Pickardt* wurde angenommen, daß eine solche Verschiebung nicht stattgehabt hatte, was sich in einzelnen Fällen auch im Versuch durchaus bestätigte. — *F. Dreyer* fand, daß namentlich auf dem absteigenden Ast auch eine Erhöhung der K. G. durch Fremdstoffe eintreten kann, z. B. bei Formanilidschmelzen durch Methyl- und Äthylalkohol. Dies erklärt *Tammann*[3]) wohl zutreffend dadurch, daß diese Stoffe die Zähigkeit verringern und daher die Geschwindigkeit erhöhen. Der Zusammenhang zwischen K. G. und Zähigkeit ist namentlich auch bei den Schmelzen der Silikate deutlich[4]).

---

[1]) *Freundlich* u. *E. Posnjak* [Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 168 (1912)]. Die Erklärung der Erniedrigung der K. G. durch Fremdstoffe auf Grund der Adsorption ist mir wahrscheinlicher als eine andere von *Tammann* [Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 171 (1913)] vertretene. Er nimmt an, daß die Fremdstoffe die Schmelztemperatur an der Grenzfläche erniedrigen und dadurch die K. G. herabsetzen. Dies würde erklären, weshalb sie in äquimolare Lösung gleich stark wirken. Aber diese Auffassung verlangt einen beispiellos hohen Temperaturkoeffizienten der K. G., für den keine Andeutung vorliegt. Es genügt eine Konzentration von 0,05 Mol Fremdstoff auf 1000 g Benzophenon, um die K. G. um 30% zu erniedrigen. Nun sinkt der Gefrierpunkt des Benzophenons bei einer Konzentration von 1 Mol Fremdstoff in 1000 g Benzophenon um 9,5°. Die 0,05 Mol bedingten aber eine Gefrierpunktserniedrigung von etwa 0,5°; diese müßte also die Erniedrigung der K. G. um 30% hervorrufen, pro Grad hätte man eine von 60%. Auf dem abfallenden Ast der K. G.-Temperaturkurve (*C D* in Fig. 68) sinkt die K.G. um 0,25% pro Grad. Nähme man für sie dieselbe Temperaturabhängigkeit wie für eine chemische Reaktion, so hätte man immer nur eine von 10% pro Grad. Siehe übrigens auch die Ergebnisse von *Nacken* (vgl. S. 444).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 467 (1904).

[3]) Siehe *F. Dreyer*, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 480 (1904).

[4]) Siehe u. a. *Kittl*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **77**, 335 (1912).

Ganz besonders stark wird aber die K. G. unterkühlter Schmelzen auch durch die Solvatation der gelösten Stoffe beeinflußt. Es folgt dies vor allem aus den Messungen von *Walton* und *Brann*[1]) an der K. G. des Wassers bei $-7°$. Die Erniedrigung der K. G. durch gelöste Salze ging durchaus der Hydratation dieser Salze parallel. Als Maßstab für die Hydratation dienten verschiedene Kennzeichnen: vor allem die Neigung, mit Kristallwasser zu kristallisieren, der Betrag des gebundenen Kristallwassers und die Abweichungen vom regelrechten osmotischen Verhalten in größeren Konzentrationen. Bei den Alkalisalzen findet man demgemäß die lyotrope Folge $Li > Na > K$, und die Magnesiumsalze erniedrigen die K. G. stärker als die Kalziumsalze, und diese als die Bariumsalze. Es leuchtet ein, daß Stoffe, die mit ihren Restvalenzen Wassermoleküle gebunden halten, diesen dadurch die Gelegenheit nehmen, sich an die Restvalenzen der Eiskristalle anzulagern.

Noch eine Erscheinung tritt bei diesen verunreinigten Schmelzen auf, die später in anderem Zusammenhang eingehender erörtert werden muß. Man beobachtet, wenn man z. B. zum Benzophenon einen gefärbten Fremdstoff, wie Azobenzol, zusetzt, daß die sehr fein kristallinische, zunächst entstandene Masse ganz gleichmäßig gelb gefärbt ist. Im Laufe der Zeit wird sie gröber kristallinisch, die gröberen Kristalle erscheinen rein weiß, und das Azobenzol findet sich schließlich am Ende des Kristallisationsrohres als Tropfen angesammelt. Die Kristalle verdrängen also den zwischen ihnen an den Grenzflächen befindlichen Fremdstoff; es ist eine Erscheinung, die dem Adsorptionsrückgang (vgl. S. 622) nahe verwandt ist.

Bisher wurde angenommen, daß sich stets beim Erstarren Kristalle des reinen Lösungsmittels ausscheiden. Ist dies nicht der Fall, scheiden sich vielmehr Mischkristalle aus, so verändert sich die K. G. verhältnismäßig wenig und stetig mit der Zusammensetzung der Schmelze. Die K. G.-Kurve für die Gemische ist eine gegen die Achse der Zusammensetzung konvex gekrümmte Kurve, deren Verlauf an den der Schmelzkurve erinnert[2]).

Wird eine unterkühlte Schmelze rasch auf sehr niedrige Temperaturen abgekühlt, so daß man das Gebiet größter Keimbildungsgeschwindigkeit

---

[1]) *Walton* u. *Brann*, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 317 (1916); *Brann*, ebendort **40**, 1168 (1918).

[2]) *Bogojawlenski* u. *Ssacharow*, Schrift. d. Dorpat. Naturforsch. Ges. **15**, 197 (1907) zit. nach Chem. Zentralbl. 1907, I, 1719; *Tammann*, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 171 (1913); *Hasselblatt*, ebendort **83**, 1 (1913).

schnell durchschreitet, so erstarren, wie *Tammann*[1]) gezeigt hat, die meisten Stoffe zu Gläsern. Grundsätzlich ist es wohl möglich, jeden Stoff auf diesem Wege in ein Glas zu verwandeln. Dies gilt also nicht bloß für Lösungen, wie es die bekannten aus Silikaten, Phosphaten usw. bestehenden Gläser sind, sondern auch für einheitliche Stoffe. In einem Glase sind so viele Kristallkeime anzunehmen, wie sie die betreffende Temperatur fordert, meistens sogar mehr, da sich ja wahrscheinlich beim Durchschreiten des Gebiets größerer Keimbildungsgeschwindigkeit eine gewisse Zahl von Keimen gebildet haben wird. Bei einem haltbaren Glase ist aber die K. G. so gering, daß sich die Kristallisation von diesen Keimen aus nicht weiter fortpflanzt. Erwärmt man das Glas auf eine höhere Temperatur, bei der die maximale K. G. herrscht, so geht die Kristallisation von diesen Keimen aus weiter. Es tritt Entglasung ein. Der zeitliche Verlauf einer solchen Entglasung ist nichts anderes als eine Kristallisationsgeschwindigkeit, nur wird man von Fall zu Fall zu prüfen haben, welcher feste Stoff sich eigentlich dabei ausscheidet.

Die bei der Entglasung frei werdende Schmelzwärme ist bei manchen Gläsern, z. B. glasigem Kuprimetaborat, Natriummetaborat u. a., nach Versuchen von *Gürtler*[2]) so groß, daß die durch sie hervorgerufene Temperatursteigerung eine stürmische Entglasung der ganzen Masse veranlaßt; die Temperatur steigt dabei um 200°.

Das Wesen des amorph-festen Zustandes.

Der Zustand der Gläser, die man durch rasches Abkühlen unterkühlter Schmelzen erhält, ist sicher als der amorph-feste anzusehen. Auf sie treffen alle Merkmale zu, die man diesem Zustand zuschreibt. Sie etwas näher zu erörtern, ist hier am Platz.

Erstens gehen beim Erwärmen alle Eigenschaften eines Glases, wie Dichte, Brechungskoeffizient, Zähigkeit u. a. m. stetig in die der Flüssigkeit über. Es läßt sich kein Schmelzpunkt feststellen, wie bei einem kristallinisch-festen Stoff, vorausgesetzt natürlich, daß das Glas beim Erwärmen im Gebiet der maximalen K. G. nicht zum Kristallisieren kommt.

Zweitens hat das Wärmeleitvermögen der Gläser einen Temperaturkoeffizienten, der das umgekehrte Vorzeichen hat wie der der kristallinisch-festen Stoffe. Das Wärmeleitvermögen der Kristalle nimmt stark zu, je mehr man sich dem absoluten Nullpunkt nähert. Das Wärmeleitvermögen der Gläser dagegen nimmt mit sinkender Temperatur ab,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 468 (1898).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 268 (1904).

um anscheinend in der Nähe des absoluten Nullpunktes konstant zu werden. *Eucken*[1]) hat dies für nicht metallische Kristalle, wie Quarz, Naphthalin u. a., wie für verschiedene Arten von Silikatgläsern nachgewiesen. Mir scheint dies ein besonders wichtiger Unterschied zu sein, der darauf hinweist, daß die Art, wie die Elektronen gebunden sind, im kristallinisch-festen und amorph-festen Zustande recht verschieden ist. In den amorph-festen Stoffen sind eben, wie in den Flüssigkeiten (siehe S. 54), die Moleküle als Baueinheiten weitgehend erhalten, während im Gitter der Kristalle an ihrer Stelle Atome und Atomgruppen als Einheiten eintreten und man sozusagen den ganzen Kristall als Molekül ansehen kann.

Das ausgiebigste Verfahren zur Unterscheidung des amorphen und kristallinischen Zustandes beruht auf der Interferenz der Röntgen-

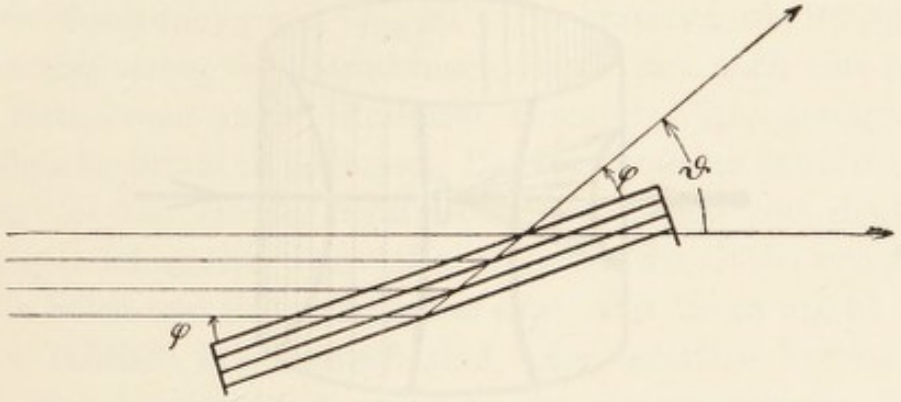


Fig. 69.

strahlen, wie es *Debye* und *Scherrer*[2]) durchgeführt haben. Seine physikalische Grundlage ist die Anordnung, die *W. H.* und *W. L. Bragg*[3]) anwandten. Diese ließen monochromatisches Röntgenlicht auf eine gut ausgebildete Kristallfläche fallen und bestimmten den Winkel, bei dem eine Reflexion der Röntgenstrahlen an der Fläche statthatte. Reflexion tritt nur bei bestimmten Winkeln ein, bei denen an hintereinander liegenden Netzebenen des Kristalls eine Interferenz der Röntgenstrahlen vor sich geht. In der Mehrzahl der Richtungen werden die Strahlen dabei ausgelöscht. Sie bleiben nur dann bestehen, wenn der Gangunterschied zwischen Strahlen, die von hintereinander liegenden Netzebenen reflektiert werden, ganze Vielfache der Wellenlänge sind. Ist φ der Winkel zwischen der Richtung

[1]) Ann. d. Physik (4), **34**, 185 (1911); Physik. Zeitschr. **12**, 1005 (1911).

[2]) Physik. Zeitschr. **17**, 277 (1916); *Scherrer*, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss., Göttingen 1918, S. 98; *Scherrer* in *Zsigmondy*, Kolloidchemie. 3. Aufl. Leipzig 1920. S. 387 u. folg.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **90**, 153, 169, 182, 185, 219, 235, 246, 270, 277 (1914).

des einfallenden Strahls und der Kristallfläche, λ die Wellenlänge des Strahls, d der Abstand zwischen parallelen Netzebenen und n eine ganze Zahl (siehe Fig. 69), so gilt wie bei der entsprechenden optischen Interferenz an Gittern

$$n\lambda = 2d \sin\varphi \qquad (1)$$

Debye und *Scherrer* lassen das monochromatische Röntgenlicht statt auf eine gut ausgebildete Kristallfläche durch ein Stäbchen treten, das aus dem fein gepulverten festen Stoff gepreßt ist. Wenn dieser kristallinisch ist, so werden sich unter den vielen regellos gelagerten Kriställchen immer solche finden, deren Kristallflächen ihrer Lage nach bei gegebenem λ und d dem Winkel φ einer Ordnung n entsprechen. Von diesen Flächen werden die Strahlen also reflektiert. Alle Kristallflächen

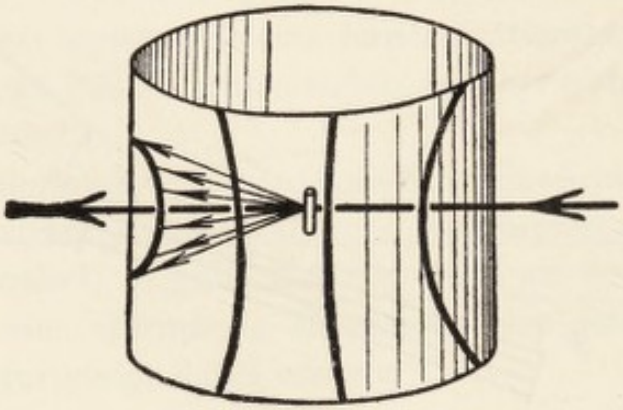


Fig. 70.

entsprechender Lage, d. h. solche, die bei gleichem d und n im gleichen Winkel φ zum einfallenden Strahl liegen, finden sich auf einem Kreis um diesen Strahl herum; die reflektierten Strahlen bilden daher den Mantel eines geraden Kreiskegels mit dem Öffnungswinkel ϑ (siehe Fig. 69). Umgibt man das Stäbchen mit einem photographischen Film, so zeichnen sich die reflektierten Strahlen als Kurve auf (siehe Fig. 70).

Je feiner das Pulver oder je feiner kristallinisch der feste Stoff, um so breiter werden diese, auf der photographischen Platte aufgezeichneten Interferenzlinien; sie liegen aber an der gleichen Stelle wie die feinen Linien der grobkristallinischen Stoffe. Bei einem amorph-festen Stoff erhält man wie bei Flüssigkeiten keine Linien, sondern entweder eine gleichförmige Schwärzung um die Stelle, wo die Röntgenstrahlen durchgestoßen sind, oder ganz breite Interferenzstreifen. Die An- oder Abwesenheit der Interferenzlinien entscheidet also darüber, ob der Stoff kristallinisch oder amorph ist.

Eine genaue Analyse der Linien solcher Röntgenspektrogramme gestattet noch weitere Schlüsse. Zunächst ist zu beachten, daß die Röntgen-

strahlen, über die man verfügt, nicht streng monochromatisch sind, sondern daß man mit Röntgenlicht von verschiedener Wellenlänge arbeitet, und die zu diesen Wellenlängen gehörigen Interferenzlinien voneinander sondern muß. Aus der Lage der Linien allein läßt sich nicht allgemein auf das Kristallsystem schließen. Es gehört noch dazu, daß man die Intensität der verschiedenen Linien photometrisch bestimmt. Hieraus folgt dann auch, wie die Atome im Kristallgitter angeordnet sind. *Runge*[1]), dann *Johnsen* und *Töplitz*[2]) haben Verfahren angegeben, wie man diese Rechnungen am besten durchführt.

Die Breite der Spektrallinien, also die Intensitätsverteilung in der einzelnen Linie, erlaubt einen Schluß auf die Größe der Kristallteilchen. Die Zahl der die Reflexion bedingenden Netzebenen ist für die Schärfe der Spektrallinien maßgebend. Da der Abstand der Netzebenen sehr klein ist — in der Größenordnung von $^1/_{20}$ $\mu\mu$ —, so brauchen die Röntgenstrahlen verhältnismäßig wenig tief einzudringen, damit sich auch eine recht große Zahl von Netzebenen an der Reflexion beteiligt; diese genügen, um die geringstmögliche Breite zu bedingen. Der Durchmesser der Kristallteilchen muß schon auf 100—10 $\mu\mu$ herabgehen, damit sich eine deutliche Verbreiterung geltend macht. Dies ist aber gerade die Größe von Kolloidteilchen, die in Solen und Gelen enthalten sind. Bei diesen macht sich daher, sofern ihre Teilchen kristallinisch sind, eine derartige Verbreiterung bemerkbar. Man kennzeichnet sie durch die Halbwertsbreite B, d. h. die Breite der Linie an der Stelle, an der die Intensität halb so groß ist wie die maximale Intensität der betreffenden Linie. Hat man einen würfelförmigen Kristall von der Kantenlänge A, so gilt die Beziehung

$$B = \frac{2}{A}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\,\frac{\lambda}{A}\cdot\frac{1}{\cos\frac{\vartheta}{2}}. \qquad (2)$$

eine Gleichung, aus der man A, also die Größe der Teilchen, berechnen kann, wenn man die Wellenlänge des Röntgenlichtes λ kennt und d, ϑ und die Halbwertsbreite B bestimmt.

Was die Versuchsanordnung betrifft, so ist folgendes zu beachten: Rein monochromatisches Röntgenlicht wäre erwünscht, läßt sich aber nicht herstellen. Man hat nicht nur mit den verschiedenen Linien des charakteristischen Röntgenlichtes zu rechnen, das von der Antikathode ausgeht, sondern auch mit dem stets durch das Abbremsen der Kathodenstrahlen erzeugten weißen Röntgenlicht. Es ist nur dafür zu sorgen, daß

[1]) Physik. Zeitschr. **18**, 509 (1917).
[2]) Ebendort **19**, 47 (1918).

das einfarbige Röntgenlicht ein hinreichend großer Bruchteil des gesamten ist. Deshalb genügt nicht jede technische Röntgenröhre zu derartigen Aufnahmen, sondern man muß Röhren anwenden, wie sie *Rausch von Traubenberg*[1]) oder *Siegbahn*[2]) vorgeschlagen haben. Sehr wesentlich ist die Wahl der richtigen Spannung. Jede charakteristische Strahlung erfordert ein bestimmtes Mindestpotential; will man etwa mit der *K*-Strahlung des Kupfers arbeiten, so muß es wenigstens 10 000 Volt betragen. Nach *Scherrer* ist es zweckmäßig, die Spanuung noch etwa 50% höher zu nehmen. Zum Betrieb des Rohres ist nach den Erfahrungen von *R. O. Herzog* und *W. Jancke* ein Wechselstromtransformator bequemer als ein Induktorium.

Die Stäbchen macht man etwa 1 cm lang und 1 mm dick. Wenn das Pulver des festen Stoffes, dessen Körnchen nicht über 10 μ Durchmesser haben sollen, nicht durch Zusammenpressen fest genug zusammenbackt, füllt man es in ein Röhrchen aus Kollodium; man stellt diese her, indem man eine hautdünne Kollodiumschicht zusammenrollt. Genaue Angaben über den Bau der photographischen Kammer finden sich bei *Scherrer*. Es ist wichtig, daß keine andere Sekundärstrahlung in ihr entsteht, als die, die vom Stäbchen stammt. Man führt die Röntgenstrahlen deshalb mittels eines Messingröhrchens ein, das eine Bohrung von 1,5 mm Durchmesser hat, und läßt diese Bohrung nach der Seite, wo sie in die Kammer hineinragt, etwas weiter werden. Sekundärstrahlen, die an der Austrittsstelle der Röntgenstrahlen aus der feinen Bohrung entstehen, werden so abgefangen. Dort, wo die Strahlen aus der Kammer austreten, hat diese wie der Film ein Loch. Das Stäbchen muß möglichst gut zentriert sein.

Auf Grund derartiger Versuche hat sich ergeben, daß die Gläser in der Tat amorph-fest sind. So fand *Scherrer*[3]) bei einer von *Goerz* hergestellten Glassorte ein völlig linienfreies Röntgenspektrum, wie es auch eine Flüssigkeit zeigt. Allerdings zeigen Gläser sonst vielfach Linien; sie enthalten offenbar, wenn auch äußerlich völlig klar, feinste Kriställchen, wohl von einer beginnenden Entglasung herrührend. In der Tafel I findet man die Wiedergabe von Aufnahmen von kristallinischem Quarz Fig. 71 und Quarzglas Fig. 72 nach Versuchen von *Kyropoulos*[4]), die den Gegensatz von kristallinisch und amorph deutlich erkennen lassen.

Schon hier sei hervorgehoben, daß aus wäßrigen Lösungen abgeschiedene gallertartige Stoffe (nicht nur aus dem Schmelzfluß entstehende Gläser)

[1]) Physik. Zeitschr. **18**, 241 (1917).
[2]) *Hadding*, Zeitschr. f. Physik **3**, 369 (1920).
[3]) *Zsigmondy*, Kolloidchemie. 3. Aufl. Leipzig 1920. S. 408.
[4]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **99**, 197 u. 249 (1917).

Tafel I

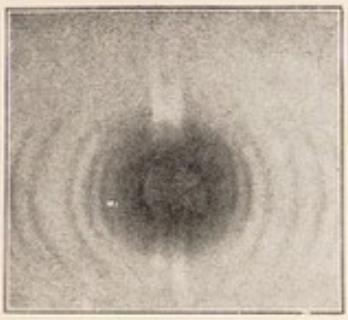


Fig. 71. Quarz

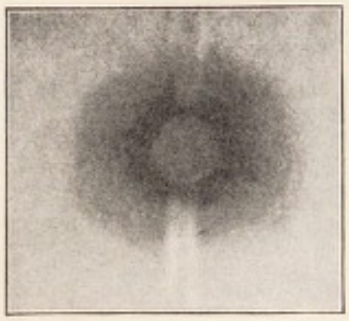


Fig. 72. Quarzglas

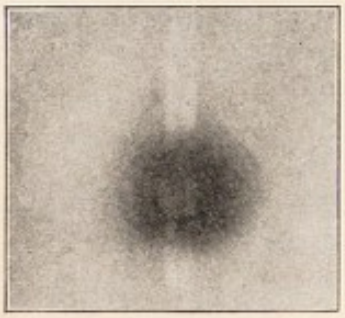


Fig. 73.
Gefällte Kieselsäure

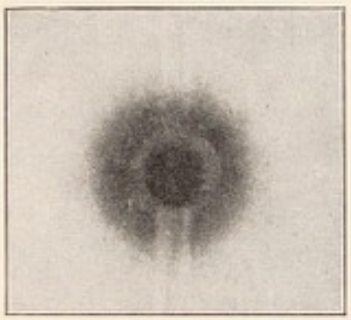


Fig. 74.
Kieselsäuregel

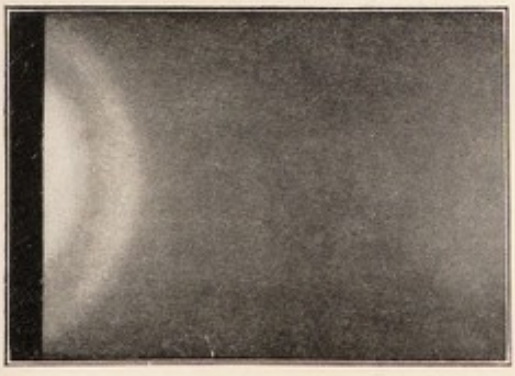


Fig. 75.
Gefälltes Berylliumhydroxyd

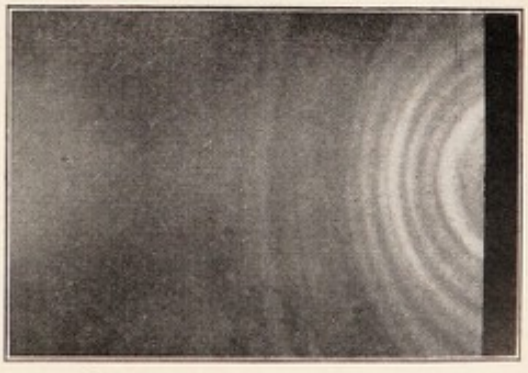


Fig. 76.
Kristallinisches Berylliumhydroxyd

amorph sein können. Es findet sich in der Tafel I außer dem Röntgenspektrum von gefällter Kieselsäure Fig. 73 und eines Kieselsäuregels Fig. 74 das von Berylliumhydroxyd, das aus einer $Be(NO_3)_2$-Lösung mit NH_3 ausgeschieden, abfiltriert und vorsichtig getrocknet wurde (Fig. 75), und kristallinischem $Be(OH_2)$, das nach dem Verfahren von *Haber* und *van Oordt*[1]) durch längeres Erwärmen mit Ammoniaklösung bereitet worden war (Fig. 76). Auch hier hat das Erstgenannte durchaus amorphes Gepräge, letzteres kristallinisches.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit in übersättigten Lösungen.

Die K. G. in übersättigten Lösungen, wie sie hier zunächst betrachtet werden soll, bezieht sich nur auf Fälle, in denen makroskopische Kristallflächen neben der Lösung vorhanden sind. Es soll sich also nicht darum handeln, daß aus den erst entstehenden Keimen ultramikroskopische Kriställchen oder ebensolche amorphe Teilchen entstehen, die sich vergröbern und schließlich größere Kristalle geben, sondern der in übersättigter Lösung befindliche Stoff soll sich ausschließlich an den schon vorhandenen Kristallflächen abscheiden; die Bildung neuer Kristalle an frischen Keimen soll vernachlässigt werden können.

Die bei diesen Erscheinungen herrschenden Gesetzmäßigkeiten sind weitgehend von *Marc*[2]) aufgeklärt worden. Früher bestand vielfach die Meinung, die Geschwindigkeit der Kristallisation aus übersättigter Lösung ähnele weitgehend der Geschwindigkeit der Auflösung eines Kristalls. Die Auflösungsgeschwindigkeit ließ sich, wie *Noyes* und *Whitney*[3]), dann *Nernst*[4]) und *Brunner*[5]) gezeigt hatten, in vielen Fällen auf eine Diffusionsgeschwindigkeit zurückführen: unmittelbar an der Oberfläche des Kristalls tritt rasch Sättigung ein; verhältnismäßig langsam diffundiert der gelöste Stoff durch eine Flüssigkeitsschicht, wie sie auch bei starkem Rühren an den Kristallflächen haftet, und verteilt sich in der Masse der Flüssigkeit. Die Geschwindigkeit, die man mißt, ist dann die der Diffusion durch die festhaftende Flüssigkeitsschicht. Entsprechend nahm man an, daß sich unmittelbar an der Kristalloberfläche die Moleküle des in übersättigter

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **38**, 377 (1904).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 385 (1908); **67**, 470 (1909); *Marc* u. *Wenk*, ebendort **68**, 104 (1909); *Marc*, ebendort **73**, 685 (1910); **75**, 710 (1911); **79**, 71 (1912); Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 679 (1909); **16**, 201 (1910); **17**, 134 (1911); **18**, 161 (1912); *C. L. Wagner*, ebendort **17**, 125, 189 (1917).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 689 (1897).

[4]) Loc. cit., S. 196.

[5]) Loc. cit., S. 196.

Lösung befindlichen Stoffes sehr rasch an die Oberfläche anlagerten, so daß dort der Zustand der Sättigung erreicht würde; es entstände so ein Diffusionsgefälle gegen die übersättigte Lösung, und wiederum käme es darauf an, daß der gelöste Stoff durch eine an den Kristallflächen haftende Flüssigkeitsschicht hindurchdiffundiert.

War diese Auffassung zutreffend, so sollte der Verlauf des Vorganges in beiden Fällen erster Ordnung sein, und bei gleicher Größe der Kristallgrenzfläche, gleichem Flüssigkeitsvolum und gleichen Rührbedingungen sollten die Geschwindigkeitskonstanten gleich sein; denn für die Auflösung gilt

$$\frac{dx}{dt} = D \cdot \omega \cdot \frac{(c_S - c)}{\mathfrak{d}} = \varkappa (c_S - c), \qquad (1)$$

wo x die Zunahme der gelösten Menge, t die Zeit, D die Diffusionskonstante, ω die Oberflächengröße, c_s die Sättigungskonzentration, c die Konzentration in der Lösung und $\mathfrak{d}$ die Dicke der Diffusionsschicht bedeuten. Für die Kristallisation hätte man entsprechend

$$-\frac{dx}{dt} = D \cdot \omega \cdot \frac{c_{\ddot{U}} - c_S}{\mathfrak{d}} = \varkappa (c_{\ddot{U}} - c_S), \qquad (2)$$

wo $c_{\ddot{U}}$ die Konzentration der übersättigten Lösung bedeutet.

Die Annahme war eigentlich von vornherein wenig wahrscheinlich. Denn da man bei der Kristallisation unterkühlter Schmelzen recht kleine Kristallisationsgeschwindigkeiten kannte, so war nicht recht einzusehen, weshalb bei der Kristallisation in einer Lösung die K. G. im allgemeinen so viel größer sein sollte. In der Tat konnte *Marc* zeigen, und durch Versuche von *Le Blanc* und *Schmandt*[1]) wurde dies bestätigt, daß bei niedrigen Temperaturen und namentlich bei großen Oberflächen und äußerst starkem Rühren — lauter Bedingungen, die eine rasche Diffusion begünstigen — die Konzentration des gelösten Stoffes in der übersättigten Lösung mit einer Geschwindigkeit abnimmt, die bei hohen Rührgeschwindigkeiten von der Rührgeschwindigkeit unabhängig wird und deren Konstante von der Konstante der Auflösungsgeschwindigkeit durchaus verschieden ist. Dies war z. B. für Kaliumsulfat, Kaliumbichromat, Alaun u. a. der Fall. Es wurde also diese Geschwindigkeit als eine wahre K. G. angesprochen. In einigen Fällen gelang es nachzuweisen, daß sich die Konstante der Auflösungsgeschwindigkeit und die der K. G. bei hohen Temperaturen stark nähern, d. h. man hat schließlich in beiden Fällen eine Diffusionsgeschwindigkeit, während sie bei niedrigen Temperaturen auseinander liefen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 614 (1911).

Keiner dieser Versuche ist unter Bedingungen angestellt, daß man die K. G. einer bestimmten Flächenart gemessen hätte. Es läßt sich deshalb der Tatsache, daß bei den Versuchen von *Marc* der zeitliche Verlauf der K. G. vielfach zweiter Ordnung ist, schwer eine einfache Deutung geben. Auffallend ist die von ihm betonte Erscheinung, daß bei seinen Versuchen, bei denen meist eine große Menge feiner Kristalle in der übersättigten Lösung umhergewirbelt wurden, in den ersten Minuten eine stärkere Abnahme der Konzentration statthatte, als sie nach den Gesetzen des späteren Verlaufs zu erwarten war. *Marc* nimmt an, daß diese Abnahme auf einer Adsorption des gelösten Stoffes an der Grenzfläche der Kristalle beruht.

Ein Zusammenhang mit der Adsorption ist auch nach Betrachtungen zu erwarten, die *Valeton*[1]) über die Beziehung zwischen der Größe der Kristallisationsgeschwindigkeit und der Anordnung der Atome im Raumgitter heteropolarer Stoffe angestellt hat. Er weist auf folgendes hin: Bei der Würfelform des Steinsalzes sind die Raumgitterpunkte abwechselnd mit *Na*- und *Cl*-Atomen besetzt; die nach außen strahlende Anziehung auf *Na*- und *Cl*-Ionen in einer Lösung wird weitgehend neutralisiert sein und nur, wenn etwa ein *Cl*-Ion mit genügend kleiner Bewegungsenergie auf ein *Na*-Atom in einer Würfelfläche stößt — oder umgekehrt ein *Na*-Ion auf ein *Cl*-Atom —, wird es festgehalten und bedingt ein Weiterwachsen der Fläche. Die K. G. der Würfelfläche ist also sehr klein — die K. G. einer Fläche bezieht sich natürlich auf die Geschwindigkeit des Wachsens senkrecht zur betreffenden Fläche —, viel kleiner als an der Oktaederfläche des Kochsalzes, bei der die Gitterpunkte einer Fläche immer abwechselnd ausschließlich aus *Na*- oder aus *Cl*-Atomen bestehen; diese werden daher auf die *Cl*- bzw. *Na*-Ionen in der Lösung stark anziehend wirken. Nun wird sich aber stets die langsam wachsende Fläche auf Kosten rascher wachsender Nachbarflächen vergrößern, ein Kristall ist stets von Flächen kleiner K. G. begrenzt. Die Würfelfläche ist also in der Regel vor der Oktaederfläche bevorzugt. Weshalb unter Umständen doch in gewissen Lösungen Kochsalzoktaeder auftreten können, sei etwas später (vgl. S. 465) erörtert.

Der Einfluß von Fremdstoffen auf die Kristallisationsgeschwindigkeit in übersättigten Lösungen.

Wichtig ist der ausgesprochene Unterschied im Verhalten von Kristallisation und Auflösung gegenüber Fremdstoffen. Die Auflösung wird in

[1]) Physik. Zeitschr. **21**, 606 (1920).

der Regel kaum merklich von ihrer Gegenwart beeinflußt, wie es auch die Auffassung der Auflösungsgeschwindigkeit als einer Diffusionsgeschwindigkeit fordert. So wird die Auflösung von Kaliumsulfat durch die Anwesenheit von 0,03 g Chinolingelb in 100 ccm der Lösung nicht verändert, während die Kristallisation fast völlig abgebremst wird[1]); dies geht aus Fig. 77 hervor, in der sowohl die zeitliche Abnahme der Über- wie der Untersättigung bei Ab- und Anwesenheit des Farbstoffes dargestellt ist. In ihr geben die mit $c_{\ddot{u}}$ bezeichneten ausgezogenen Kurven den zeitlichen Verlauf der infolge der K. G. hervorgerufenen Abnahme der Übersättigung, und zwar

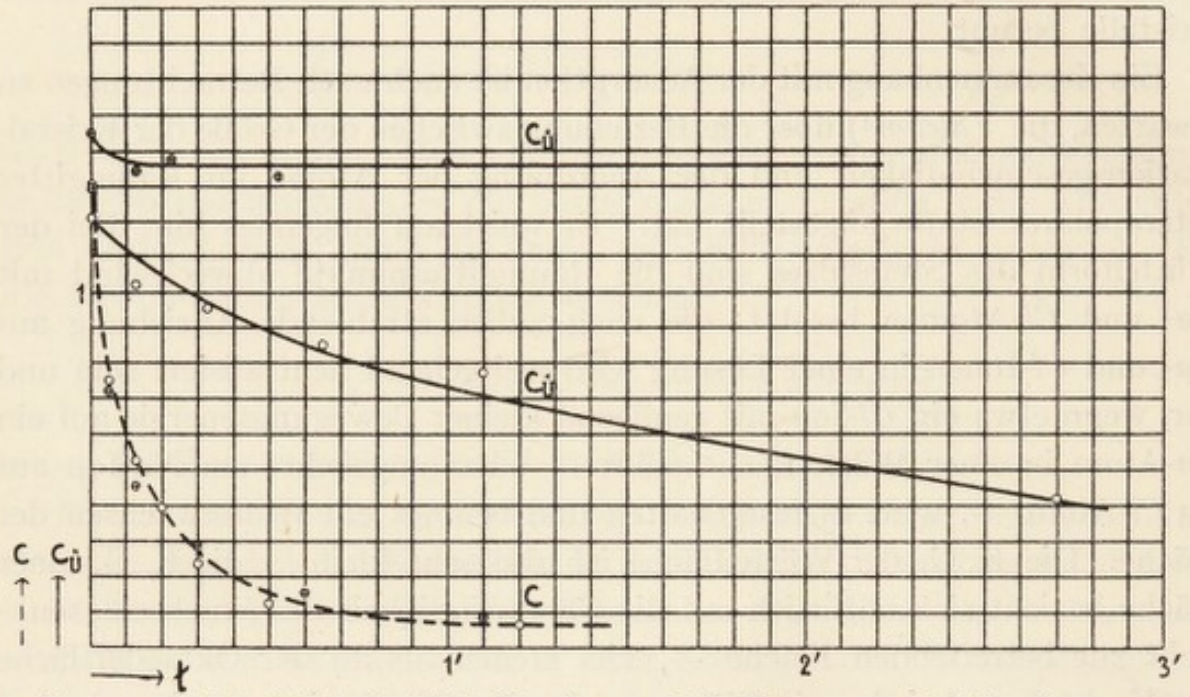


Fig. 77. Abhängigkeit der Kristallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit von der Gegenwart eines gelösten Fremdstoffes.

beziehen sich die mit Kreuzen versehenen Punkte auf die farbstoffhaltige Lösung. Die mit c bezeichnete gestrichelte Kurve stellt eine Auflösungsgeschwindigkeit dar: Die Punkte, die sich auf eine farbstoffhaltige Lösung beziehen, liegen hier auf der gleichen Kurve wie die der farbstofffreien Lösung. Die Zeit t ist in Minuten angegeben, die Über- und Untersättigung in Gramm auf 100 ccm der Lösung.

Es ergab sich, daß nur solche Farbstoffe die Hemmung hervorrufen, die die Kristalle anfärbten[2]). Beim Kaliumsulfat waren es Bismarckbraun, Ponceaurot und Chinolingelb. Methylenblau färbte nicht, Patentblau und Kampecheholzextrakt schwach; sie übten entsprechend keinen oder nur einen geringen Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit aus.

[1]) *Marc* u. *Wenk*, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 112 (1910).
[2]) *Marc* u. *Wenk*, ebendort **68**, 109 (1910).

Marc erklärt diese Wirkung mit Recht auf Grund der Adsorption dieser Farbstoffe, und zwar beruht der Einfluß nicht darauf, daß der Farbstoff eine hemmende Schicht bildet, durch die die Moleküle des gelösten Stoffes hindurchdiffundieren müßten; denn dann müßte er ja auch bei der Auflösung ähnlich wirken. Sondern die adsorbierten Farbstoffmoleküle verdrängen proportional ihrer adsorbierten Menge die Moleküle des gelösten Stoffes, die dank ihrer Bewegungsenergie oder sonstiger Eigenschaften befähigt sind, in das Kristallgitter einzutreten, und setzen entsprechend die Kristallisationsgeschwindigkeit herab.

Wie sich die K. G. mit der Konzentration des Farbstoffes ändert, geht aus Fig. 78 hervor. In ihr ist die Kristallisation von Kaliumsulfat aus übersättigter Lösung bei Gegenwart von Chinolingelb dargestellt; Kurve 1

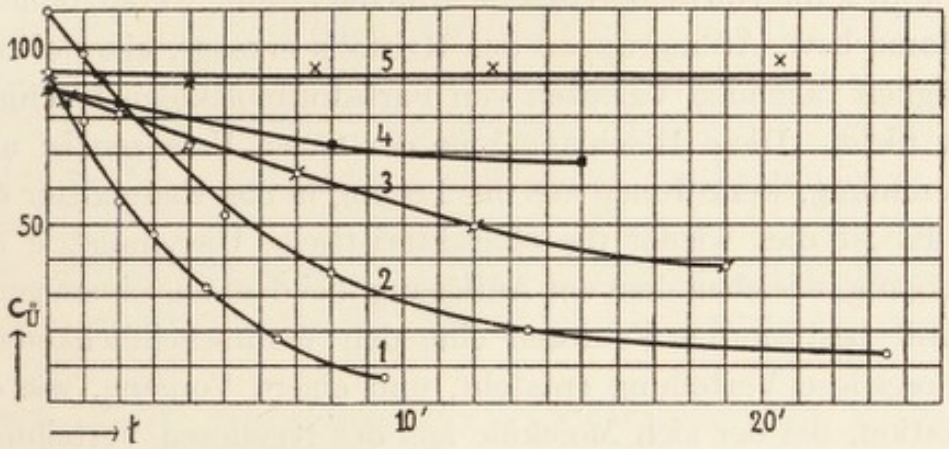


Fig. 78. Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Konzentration eines gelösten Fremdstoffes.

bezieht sich auf eine farbstofffreie Lösung, Kurve 2—5 auf farbstoffhaltige, und zwar waren 0,0416 bzw. 0,500 bzw. 0,583 bzw. 1,66 g Chinolingelb i. L. der Lösung enthalten. Die Zeit ist wiederum in Minuten angegeben, die Übersättigung in einem relativen Maß. Ein zahlenmäßiger Vergleich ist nicht ganz leicht durchzuführen, da ja — wie aus Fig. 78 hervorgeht — bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen ein verschiedener Endzustand angestrebt wird; *Marc*[1]) wählte deshalb zum Vergleich die Anfangsgeschwindigkeit bei verschiedener Farbstoffkonzentration. Als Maß der hemmenden Wirkung nahm er den Logarithmus des Verhältnisse $\frac{g_0}{g}$, wo g_0 die Anfangsgeschwindigkeit in der farbstofffreien Lösung, g die in der farbstoffhaltigen bedeutet. Ist diese Hemmung g der adsorbierten Menge proportional, so sollte gemäß der Adsorptionsisotherme (vgl. S. 449) eine Gleichung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 708 (1910).

$$g = \ln \frac{g_0}{g} = k c^{\frac{1}{n}}$$

gelten, wo c die Farbstoffkonzentration bedeutet. Die Messungen ließen sich in der Tat weitgehend durch eine solche Formel wiedergeben[1]).

Wie gesagt, hört in farbstoffhaltigen Lösungen die Kristallisation bei einer merklichen Übersättigung auf, ja ist die Farbstoffkonzentration von vornherein groß genug, so bleibt die ursprüngliche Übersättigung unverändert bestehen. Dieser Zustand, der sich nach Versuchen von *Marc* anscheinend unbegrenzt lange hält, ist kein Gleichgewichtszustand; denn man gelangt bei der Auflösung zu der gleichen Löslichkeit, mag man vom reinen Kristall und der reinen Lösung ausgehen, oder vom farbstoffhaltigen Kristall und der farbstoffhaltigen Lösung. Bei der Auflösung werden die Ionen des gelösten Stoffes, die von der Grenzschicht in die Lösung treten, ohne weiteres durch Atome bzw. Atomgruppen des Kristalls erzeugt, einerlei ob die in die Flüssigkeit ragenden Valenzen von Farbstoffmolekülen beschlagnahmt sind oder nicht. Diese Beschlagnahme der freien Valenzen ist aber eine starke Hemmung, wenn Ionen aus der Lösung in das Raumgitter eintreten wollen. Es ist dies wieder die charakteristische Unsymmetrie zwischen einem Vorgang, wie eben dem der Auflösung, bei dem aus einem gerichteten Gebilde mit bestimmten Vektoren eine den Wahrscheinlichkeitsgesetzen folgende regellose Verteilung entsteht, und einem Vorgang, wie dem der Kristallisation, bei der sich Moleküle aus der regellosen Verteilung in die Ordnung des Raumgitters fügen. *Baur* hat mit Recht diese Unsymmetrie betont und darauf hingewiesen, daß man sie bei dem Aufbau verwickelterer organischer Verbindungen aus einfachen wiederfindet[2]).

Die Kristallschichten, die aus farbstoffhaltigen Lösungen entstehen, enthalten den Farbstoff in gleichmäßiger Verteilung, in einer Art »festen Lösung«. Daß es sich um eine molekulardisperse Verteilung handelt, ist bisher noch nicht sicher nachgewiesen worden. Nicht minder wahrscheinlich ist vielleicht eine kolloiddisperse Verteilung: Der erste, aus über-

[1]) Auch hier gilt Anm. 1, S. 449.

[2]) *Baur* u. *Orthner*, Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 75 (1916); *Piazza*, ebendort **93**, 183 (1919); *Baur*, ebendort **93**, 240 (1919). Übrigens dürfte die Schwierigkeit der zurzeit ja jeder Lösung spottenden Aufgabe, lebenden Stoff aus nicht lebendem zu erzeugen, darin liegen, daß man auch hier aus einer Ordnung einfacher Art in eine solche höherer Art überzugehen hätte. Die Moleküle bzw. Atome und Atomgruppen müßten aus der ungeregelten Verteilung in einem Gas oder einer Flüssigkeit oder der streng geregelten der Kristalle in die zwar lockere, aber höchst verschränkte und verknüpfte Ordnung des lebenden Protoplasmas übergehen.

sättigter Lösung entstehende Keim ist umhüllt von einer farbstoffhaltigen Adsorptionsschicht, die — wie diese Schichten meist — (vgl. S. 423) einige $\mu\mu$ dick ist; eine frische wohl auch mehrere $\mu\mu$ dicke Schicht von Kristall umkleidet Keim und Adsorptionsschicht und adsorbiert an seiner Außenseite von neuem Farbstoff aus der Lösung. Man hätte also eine Folge ultramikroskopischer Schichten.

Dies ist gerade die Auffassung, zu der *Ritzel*[1]) beim sogenannten Eisensalmiak gelangt ist, den bekannten »Mischkristallen« aus Eisenchlorid und Salmiak, die entstehen, wenn NH_4Cl aus $FeCl_3$-haltiger Lösung auskristallisiert. Er konnte es wahrscheinlich machen, daß es sich auch hier um eine Adsorption handele. Vor allem fand er aber, daß die frisch sich ausscheidenden $FeCl_3$-reichen Kristalle unbeständig sind und sich in immer $FeCl_3$-ärmere umwandeln, so daß in dem schließlich erreichten Gleichgewichtszustand fast reine NH_4Cl-Kristalle mit der $FeCl_3$-haltigen Lösung im Gleichgewicht stehen. Dieser Vorgang gleicht natürlich der oben auf S. 451 beschriebenen Erscheinung, daß das als Fremdstoff in dem kristallisierten Benzophenon enthaltene Azobenzol beim Gröberwerden der Kristalle herausgedrängt wird. Höchstwahrscheinlich werden sich die farbstoffhaltigen Kristalle ähnlich verhalten, und es erscheint möglich, daß dies der Endzustand ist, dem die oben erörterten falschen Gleichgewichte zustreben.

Übrigens ist die Adsorption von Fremdstoffen beim Kristallisieren aus übersättigter Lösung eine sehr allgemeine und verbreitete Erscheinung, keineswegs etwas Seltenes und Vereinzeltes. Bei den Farbstoffen, dem $FeCl_3$ und anderen verrät sie sich durch die Farbe; dort, wo dies nicht der Fall ist, wird sie leicht übersehen, wenn nicht andere Umstände sie erkennen lassen. So machte *Reinders*[2]) folgende Erfahrung: aus NH_3-haltigem Wasser auskristallisierendes $AgCl$ vermag gleichzeitig vorhandene Farbstoffe, wie Methylenblau, Erythrosin u. a. aufzunehmen, wie die Färbung lehrt. Andere Farbstoffe, dann auch Stoffe wie Gelatine, Albumin u. a. färben nun nicht unmittelbar, aber ihre Anwesenheit im $AgCl$ läßt sich darin erkennen, daß dessen Lichtempfindlichkeit ganz außerordentlich steigt. Bei Gelatine machte sich so noch eine Menge von 0,00001% geltend.

Von *Reinders* wie von *Ritzel*[3]) wird betont, daß es in vielen Fällen nicht gelingt, mit fertig ausgebildeten Kristallen eine Adsorption von Fremdstoffen nachzuweisen, während diese deutlich zutage tritt, wenn der Kristall

[1]) Chemie der Erde **1**, 9, 270 (1914—1915).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 213, 677 (1911).
[3]) Loc. cit. unter [1]).

Gelegenheit hat, beim Auskristallisieren aus übersättigter Lösung den Fremdstoff aufzunehmen. Es läßt sich dies entweder dadurch erklären, daß in letzterem Falle eine weit größere Grenzfläche in Frage kommt: die der Kristallkeime und die der immer neu entstehenden, nur wenige $\mu\mu$ dicken Kristallschichten. Dabei ist es möglicherweise wichtig, daß man sich in einer Größenordnung der Kristalle bewegt, bei der die Grenzflächenspannung für die Kristallgestaltung von Einfluß ist (vgl. S. 210). Anderseits könnte man auch im Zusammenhang mit den auf S. 254 besprochenen Versuchen von *Barger* daran denken, daß sich zuerst eine amorphe, stark adsorbierende Form der festen Stoffe abscheidet, die sich in überaus kurzer Zeit in die kristallinische Form umwandelt, ohne daß der adsorbierte Stoff Zeit hat, gemäß dessen verringerter Adsorptionsfähigkeit die Grenzfläche zu verlassen.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die schon auf S. 257 gestreiften Fälle, bei denen auch kristallinische Stoffe Jod, oft mit blauer Farbe, aufnehmen (Cholsäure, Flavon u. a.), ebenfalls »feste Lösungen« der eben beschriebenen Art sind. Übrigens erfolgt auch in diesen Fällen die Aufnahme nicht durch die fertigen Kristalle, sondern beim Auskristallisieren aus einer Lösung, und es kann unbedenklich angenommen werden, daß zuerst eine amorphe Abscheidung statthat; man findet z. B. bei Cholsäure häufig amorphe Körnchen neben den Kristallen lagern. *Barger* und Frl. *Field*[1]) haben die Adsorptionsisotherme des Jods sowohl für die kristallinische, wie für die amorphe Cholsäure gemessen. Stark ausgesprochen ist die größere Adsorption beim amorphen Adsorbens. Ob die Kurve für das kristallinische Adsorbens wirklich Gleichgewichtszuständen entspricht, möchte ich vorerst noch dahingestellt sein lassen. Es ist sehr wohl möglich, daß es hierbei auf die Geschwindigkeit der Kristallisation ankommt und damit auf die Zeit, die dem adsorbierten Stoff zur Verfügung steht, um die Grenzfläche — in der er vielleicht eigentlich viel schwächer adsorbiert wird — zu verlassen. Die Abweichungen von der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme, die *Barger* und Frl. *Field* für die Adsorption von J_2 durch kristallinische Cholsäure, *Reinders*[2]) für die von Farbstoffen durch kristallinisches $AgCl$ beobachtet haben, könnten hiermit zusammenhängen.

Die Gegenwart von Fremdstoffen macht sich oft in auffallender Weise in der Gestalt der Kristalle geltend, und zwar scheint meist eine einseitige Ausbildung durch den Fremdstoff begünstigt zu werden gegenüber

[1]) Journ. Chem. Soc. **101**, 1394 (1912).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 683 u. folg. (1911).

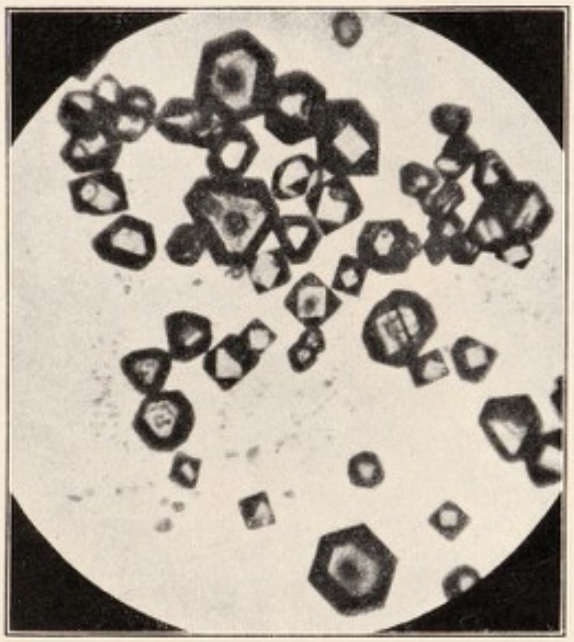


Fig. 79a

Fig. 79b

einer sonst vorhandenen mehr allseitigen Ausbildung. Man betrachte die eigenartigen dendritischen Kristalle des *AgCl*, wie sie bei Gegenwart von Methylenblau entstehen (Fig. 79*b* auf Tafel II), gegenüber dem einfach regelmäßigen Bau der reinen Kristalle in Fig. 79*a* (*Reinders*)[1]). Dies erklärt sich wohl damit, daß die verschiedenen Kristallflächen verschieden stark adsorbieren, oder daß die in verschiedener Richtung verschieden große K. G. vom adsorbierten Fremdstoff verschieden stark verringert wird, oder es kommen auch beide Umstände in Betracht. Es ist wohl nicht unberechtigt zu schließen, daß in den vielen Fällen, in denen beliebige Fremdstoffe die Kristallisation beeinflussen, gleichzeitig eine Adsorption des Fremdstoffes statthat, mag diese auch so gering sein, daß man sie nicht unmittelbar nachweisen kann.

Die bisher erörterten hochmolekularen Stoffe sind nicht die einzigen, die die K. G. in Lösungen beeinflussen. *Marc* und *Wenk*[2]) fanden z. B., daß die K. G. des Kaliumsulfats auch durch Stoffe wie *KCl*, KNO_3, K_2CO_3 u. a. verändert wird; von einigen wird sie vermindert, von anderen, namentlich von *KCl*, bis aufs Doppelte erhöht. Die Kristalle, die sich aus den fremdstoffhaltigen Lösungen ausschieden, waren von den reinen Kristallen nur wenig verschieden, solange es sich um die kleinen Kristalle handelte, die sich aus stark gerührten Lösungen abschieden. Wohl aber waren die Unterschiede deutlich, wenn sie aus ungerührten Lösungen entstanden. In diesem Zusammenhang sei auch an die bekannte Tatsache erinnert, daß Kochsalz aus harnstoffhaltiger Lösung in Oktaedern statt in Würfeln kristallisiert[3]).

Um diese Vorgänge genauer erklären zu können, wird man Näheres über den Einfluß der Fremdstoffe auf die K. G. der einzelnen Flächenarten wissen müssen. Schon jetzt läßt der vorher (vgl. S. 459) erörterte Standpunkt *Valetons* folgendes erkennen: Die Kristallflächen heteropolarer Stoffe, die in reiner Lösung langsam wachsen, sollten schwach adsorbieren, die, die rasch wachsen, stark, denn bei den langsam wachsenden Flächen sind die Restvalenzen weitgehend abgesättigt, bei den rasch wachsenden dagegen nicht. In farbstoffhaltiger Lösung ist also die Wahrscheinlichkeit groß, daß die K. G. der stark adsorbierenden, in reiner Lösung rasch wachsenden Flächen so stark verringert wird, daß sie so groß oder kleiner ist, als die der in reiner Lösung langsam wachsenden Flächen. Es wird also das Auftreten der in reiner Lösung unwahrscheinlichen Flächen zunehmend wahrscheinlicher. So kann man sich erklären, daß in harnstoffhaltiger Kochsalzlösung Oktaeder statt Würfel auftreten, wobei man natür-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 680—681 (1911).

[2]) Loc. cit., S. 457.

[3]) Siehe darüber z. B. *Ritzel*, Zeitschr. f. Kristallogr. **49**, 152 (1911).

lich annimmt, daß an der Oktaederfläche eine Adsorption des Harnstoffes statthat. Ebenso die oben erwähnte dendritische Ausbildung der Kristalle in farbstoffhaltiger Lösung, wenn eben die K. G. der verschiedenen Flächen stark gegen ihre Werte in reiner Lösung verschoben ist.

Die eben besprochenen Erscheinungen sind von recht allgemeiner Bedeutung. Daß man in der präparativen Chemie die Lösungen, aus denen man Kristalle gewinnen will, so sorgfältig durch Kohle reinigen muß, beruht darauf, daß die etwa vorhandenen hochmolekularen Verunreinigungen die K. G. stark verringern, ja selbst bei merklichen Übersättigungen eine Kristallisation völlig abbremsen können. Die sehr verschiedene Tracht der in der Natur vorkommenden Kristalle geht darauf zurück, daß sie aus fremdstoffhaltigen Lösungen auskristallisiert sind. Das gleiche gilt von den kristallhaltigen Gebilden im lebenden Organismus, Gallensteinen, Harnsteinen, Perlen u. a. m.[1]). Bei diesen ist allerdings der Gehalt an kolloiddispersen Stoffen, wie Eiweißstoffen u. dgl. so groß, daß es sich bei der Entstehung dieser Gebilde mehr um eine Koagulation aus einer kolloiden Lösung neben einer Kristallisation handelt (vgl. S. 819). Aber für die Kristallform und das äußerst feinkristalline Gepräge ist wiederum das starke Abbremsen der K. G. durch die Kolloide maßgebend.

C. Die Brownsche Molekularbewegung.

Die *Brownsche* Molekularbewegung ist eine Erscheinung, die für alle kolloiddispersen Gebilde grundlegend wichtig ist. Fast alle ihre Gesetze sind mit dem gewöhnlichen Mikroskop an groben Emulsionen und Suspensionen gewonnen worden. Sie hätten also eigentlich lange vor der Erfindung des Ultramikroskopes entdeckt werden können, wenn eben nicht erst die Beschäftigung mit den kolloiden Lösungen und die Schönheit und Lebhaftigkeit der *Brownschen* Molekularbewegung unter dem Ultramikroskop die Tragweite dieser Erscheinung stärker in den Vordergrund geschoben hätte. Es ist deshalb zweckmäßig, ihre Eigenschaffen zu erörtern, noch ehe die kolloiddispersen Gebilde selbst betrachtet werden.

---

[1]) Siehe z. B. *Schade*, Münch. med. Wochenschr. 1909, 1; Kolloidchem. Beihefte **1**, 375 (1910). Auch eine der ältesten Sonderschriften der Kolloidchemie — *Ord*, The influence of colloids upon crystalline form and cohesion (London 1879) — betrifft diese Erscheinungen, ohne allerdings zu ihrer Erklärung etwas beizutragen.

Die Grundeigenschaften der Brownschen Molekularbewegung.

Im Jahre 1827 beschrieb der Botaniker *R. Brown*[1]) die unaufhörliche, regellose, wimmelnde Bewegung, die sehr kleine in einer Flüssigkeit suspendierte Körnchen unter dem Mikroskop erkennen lassen. Er hatte sie zuerst an Pollenkörnern beobachtet, fand aber, daß alle ihm gerade zugänglichen festen Stoffe die gleiche Erscheinung zeigten, wenn sie nur genügend fein zerpulvert waren. Jahrzehntelang legte man ihr keine weitere Bedeutung bei, offenbar weil man glaubte, daß man es mit zufälligen Bewegungen zu tun habe, die durch äußere Erschütterungen oder Wärmeströmungen hervorgerufen seien.

Erst *Chr. Wiener*[2]) betonte, daß es gar nicht gelingen wolle, durch Ausschaltung äußerer Einflüsse diese Bewegung irgendwie zu verändern. Er kam daher zu der Auffassung, daß es sich um eine Erscheinung handele, wie man sie auf Grund der kinetischen Theorie der Wärme fordern müsse: die regellosen Stöße der umgebenden Flüssigkeitsmoleküle gegen das kleine suspendierte Teilchen seien die Ursache der Bewegung. Diese Anschauung wurde durch umfangreiche Versuche von *Gouy*[3]) noch fester begründet. Er arbeitete z. B. in einem Kellerraume, in dem eine Quecksilberoberfläche keine Erschütterungen zeigte, er stellte das Präparat, um die Temperatur möglichst gleichmäßig zu halten, in einen mit Wasser gefüllten Trog, in den auch das Objektiv des Mikroskops tauchte, er beleuchtete mit Licht von verschiedener Farbe und verschiedener Intensität, ohne daß Art und Größe der *Brownschen* Bewegung irgendwie dadurch beeinflußt worden wären.

Cantoni[4]) konnte bei einem gegen Verdunsten geschützten Präparat nachweisen, daß im Laufe eines Jahres keine Änderung der Bewegung eintrat. Es wurde bisweilen der Gedanke geäußert[5]), die Bewegung könne der von Kampferteilchen auf einer Flüssigkeitsoberfläche (vgl. S. 96) ähneln, also durch örtliche Verschiedenheiten der Auflösungsgeschwindigkeit u. dgl. hervorgerufen sein. Wie unmöglich diese Erklärung ist, folgt namentlich aus einer Beobachtung von *Hartley*[6]): Feine Gasbläschen, die sich in Flüssigkeitseinschlüssen von Mineralien befanden, zeigten die *Brownsche* Bewegung genau so lebhaft, wie man sie sonst kannte; im Laufe der Jahrtausende hätten sich örtliche Ungleichmäßigkeiten solcher Art notwendig ausgleichen müssen.

---

[1]) Pogg. Ann. **14**, 294 (1828). [2]) Pogg. Ann. **118**, 79 (1863).
[3]) Journ. d. phys. **7**, 561 (1888); Compt. rend. **109**, 102 (1889).
[4]) Nuov. Ciment. **27**, 156 (1867).
[5]) *Maltézos*, Ann. d. chim. et d. phys. (7), **1**, 559 (1894).
[6]) Proc. Roy. Soc. London **26**, 150 (1877), siehe auch *Gouy* unter [3]).

Im Widerspruch mit der kinetischen Theorie der Erscheinung schien die Angabe zu stehen, daß der Zusatz von Elektrolyten die *Brownsche* Bewegung zum Verschwinden bringe[1]); denn es war nicht einzusehen, wieso die Stöße der Flüssigkeitsmoleküle durch die Gegenwart von Salzmolekülen in dieser Weise beeinflußt werden sollten. *Svedberg*[2]) zeigte aber, daß dieser Einfluß auf die *Brownsche* Bewegung nur scheinbar ist. Bei Gegenwart der Elektrolyte werden die suspendierten Körnchen befähigt, aneinander zu haften, eine Erscheinung, die später bei der Theorie der Koagulation (vgl. S. 570) näher erörtert werden wird. Aus kleinen Teilchen werden somit größere, so daß bald die Größengrenze erreicht wird, bei der keine Bewegung mehr zu beobachten ist und die Teilchen sich absetzen. Nahm er genügend verdünnte Suspensionen, so daß möglichst wenig Zusammenstöße zwischen den Teilchen statthatten, so ergab sich, daß die *Brownsche* Bewegung der einzelnen unveränderten Teilchen durch den Elektrolyten in keiner Weise verändert wurde.

Auch ein von *Nägeli*[3]) erhobener Einwand hat vielleicht die Entwicklung der molekularkinetischen Theorie der Erscheinung etwas gehemmt. Er sprach folgenden Gedanken aus: Ein einzelner Molekülstoß sei zu schwach, eine sichtbare Bewegung des Teilchens hervorzurufen. Die Molekülstöße könnten sich aber nicht summieren; sie erfolgten unregelmäßig von allen Seiten, müßten sich also gegenseitig aufheben und das suspendierte Teilchen bliebe demgemäß in Ruhe. Dies ist aber, wie *v. Smoluchowski*[4]) betont, nur richtig, wenn man die Zeit, innerhalb der man das Teilchen beobachtet, als überaus lang ansehen darf. Bei einem Glücksspiel kann man in einer gegebenen, mäßig langen Zeit einen Einsatz öfters gewinnen oder verlieren. Erst wenn das Spiel über eine sehr lange Zeit ausgedehnt wird, müssen sich Gewinn und Verlust aufheben. Die Wahrscheinlichkeitsrechnung ergibt aber die wahrscheinliche Zahl der das Teilchen in einem bestimmten Sinne treffenden Molekülstöße als so groß, daß wir uns in unseren Beobachtungszeiten nicht als Beobachter einer sehr langen Zeit betrachten dürfen, sondern vielmehr als solche einer bestimmten, mäßig

[1]) *Jevons*, Proc. Manch. Soc. **9**, 78 (1869—70); und *Gouy*, loc. cit. S. 467.

[2]) Nov. act. reg. soc. scient. Upsal. (4), **2**, No. 1, S. 146—155. Es liegen allerdings Angaben vor [z. B. *Henri*, Compt. rend. **147**, 62 (1908) an Teilchen einer Kautschukemulsion], daß auch vor der Vereinigung von Teilchen Salze die Geschwindigkeit der *Brownschen* Bewegung herabsetzen; hierbei dürfte es sich um eine unmittelbar nicht sichtbare Vergrößerung durch Adsorptionshüllen handeln.

[3]) Sitzungsber. d. Münch. Akad. d. Wiss. **9**, 389 (1879).

[4]) Ann. d. Physik (4), **21**, 762 u. folg. (1906).

langen Zeit. In dieser können also die in einem Sinne erfolgenden Stöße so stark überwiegen, daß wir eine Bewegung des Teilchens erkennen können.

Die Theorie der *Brownschen* Bewegung vom molekularkinetischen Standpunkte aus wurde von *Einstein*[1]) und *v. Smoluchowski*[2]) entwickelt. Letzterer sprach den Grundgedanken seiner Betrachtungen dahin aus, daß die mittlere kinetische Energie eines Teilchens, das durch die Stöße der umgebenden Flüssigkeitsmoleküle bewegt wird, im stationären Zustand der der umgebenden Moleküle gleich ist; das heißt also: es verhält sich so, als wäre es ein Molekül eines gelösten Stoffes. Und *Einstein* fußte stillschweigend auf derselben Anschauung, indem er die in *Brownscher* Bewegung befindlichen Teilchen auf eine für sie undurchlässige Wand denselben osmotischen Druck ausüben ließ, wie ihn die gleiche Anzahl Moleküle ausüben würde. Zahlenmäßig hat sich diese Auffassung bis zur letzten Folgerung bestätigen lassen.

Die Gültigkeit der hypsometrischen Formel in einer Emulsion.

Dies läßt sich nun schon an einer Erscheinung zeigen, bei der man es nicht nötig hat, den Verlauf der *Brownschen* Bewegung im einzelnen zu verfolgen. Wie die Dichte eines Gases und die Konzentration einer Lösung mit der Höhe abnimmt, so muß auch die Konzentration einer Emulsion oder Suspension mit der Höhe abnehmen, weil eben deren Teilchen sich so verhalten, als wenn sie Moleküle eines gelösten Stoffes von sehr großem Molargewicht wären.

Für die Abnahme der Dichte eines Gases mit der Höhe gilt die hypsometrische Höhenformel

$$h = \frac{RT}{gM} \ln \frac{p_0}{p}. \qquad (1)$$

Hier ist h die Höhe, p_0 der Druck an der Erdoberfläche, p der in der Höhe h, g die Beschleunigung durch die Erdschwere, M das Molargewicht, R und T haben die bekannte Bedeutung. Es geht aus ihr hervor, daß für eine bestimmte Druckabnahme die Höhe um so kleiner ist, je größer das Molargewicht. Da schätzungsweise das Molargewicht der Teilchen einer Emulsion 100 000 000mal so groß ist wie das Molargewicht des Sauerstoffs, so müßte (bei 0°) die Höhe, bis zu der man sich erheben muß, damit die Konzentration der Emulsion auf die Hälfte sinkt, nur etwa 50 μ betragen, da man sich in einer O_2-Atmosphäre (bei 0°) 5000 m erheben muß, damit die Dichte auf

---

[1]) Ann. d. Physik (4), **17**, 549 (1905); **19**, 371 (1906); Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 41 (1907); **14**, 235 (1908).

[2]) Ann. d. Physik (4), **21**, 756 (1906).

die Hälfte sinkt. Danach müßte sich, wie *Einstein* zuerst bemerkte, die Konzentrationsabnahme mit der Höhe bei einer Emulsion mit Hilfe des Mikroskops gut erkennen lassen.

Perrin[1]) gelang der Nachweis, daß wäßrige Emulsionen von Gummigutt und Mastix in ausgeprägter Weise diese Erscheinung zeigen. Eine Gummiguttemulsion entsteht schon beim Verreiben von Gummiguttharz mit Wasser; eine milchige Mastixemulsion erhält man, indem man eine alkoholische Mastixlösung in einen reichlichen Überschuß von Wasser gießt. Er zeigte zunächst, daß die Zahl der Teilchen (siehe Fig. 80) mit der Höhe logarithmisch abnimmt, wie es die hypsometrische Formel verlangt, ferner, daß es sich um einen Gleichgewichtszustand handelt: denn erzeugte man künstlich eine gleichförmige Verteilung der Teilchen, so stellte sich bald wieder der ursprüngliche Zustand der regelmäßigen Abnahme mit der Höhe ein.

Fig. 80.

Um prüfen zu können, ob für diese Emulsionen wirklich zahlenmäßig die Gasgesetze bzw. *van 't Hoffschen* Gesetze der verdünnten Lösungen gelten, wie es die Anwendung der Formel (1) einschließt, muß diese erst etwas umgestaltet werden. Der osmotische Druck, der an Stelle des Gasdrucks tritt, ist der in der Volumeneinheit vorhandenen Zahl der Teilchen proportional, also

$$P_0 = kn_0$$

und

$$P = kn\,.$$

Ferner ist das Molargewicht M gleich der *Loschmidtschen* Zahl N, der im Mol enthaltenen Zahl der Moleküle, mal dem Gewicht des einzelnen Teilchens der Emulsion. Die Teilchen sind streng kugelig mit dem Radius r, ihre Dichte ist ϱ, und es ist der Auftrieb zu berücksichtigen und demgemäß die Dichte der Flüssigkeit ϱ_{fl}. Es ergibt sich also an Stelle der Formel (1) die Gleichung

$$h = \frac{RT}{gN\frac{4}{3}\pi r^3(\varrho - \varrho_{fl})} \ln \frac{n_0}{n}\,. \qquad (2)$$

---

[1]) Compt. rend. **146**, 967 (1908); **147**, 530, 594 (1908); **152**, 1380 (1911); Ann. d. chim. et d. phys. (8), **18**, 5 (1909). Siehe auch *Perrin-Lottermoser*, Die Atome. Dresden u. Leipzig 1914. Ferner Versuche von *Iljin*, Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 366 (1914).

Die Gleichung setzt voraus, daß alle Teilchen den gleichen Radius r haben. Da dies in der Emulsion von vornherein nicht der Fall war, mußte künstlich eine gleichförmige Emulsion hergestellt werden. *Perrin* erreichte dies durch fraktioniertes Zentrifugieren. Zentrifugiert man eine Emulsion, deren Teilchen schwerer sind als die Flüssigkeit, so werden zunächst die größten Teilchen abgeschleudert. Die feinsten bleiben am längsten in der Flüssigkeit schweben. Man kann so Teilchen unterhalb einer bestimmten Größe entfernen. Nun ist man imstande, durch Behandeln mit Wasser die abzentrifugierten Teilchen wieder zu emulgieren. Es läßt sich also aus diesen eine mittlere Fraktion von Teilchen gleicher Größe absondern, die bei einer bestimmten Zentrifugiergeschwindigkeit noch suspendiert bleiben, während dabei alle Teilchen oberhalb einer gegebenen Größe abzentrifugiert werden.

Die Zahlen n und n_0 werden bestimmt, indem man das Gesichtsfeld durch eine Blende so stark verkleinert, daß sich in diesem die Zahl der Teilchen rasch übersehen läßt. Es wurde der Mittelwert aus einer großen Zahl von Schätzungen als Wert von n und n_0 genommen. h ergibt sich aus der vertikalen Verschiebung des Mikroskops. Zur Messung des Radius r verwandte *Perrin* mehrere Verfahren:

1. Beim Eintrocknen legen sich die Teilchen oft reihenweise aneinander, und man kann aus der Länge einer Reihe und der Zahl der in ihr enthaltenen Teilchen den Radius berechnen.

2. In schwach saurer Lösung bleiben die Teilchen, ohne daß sie zu größeren Tropfen zusammenfließen, vollständig an der Glaswand des Troges kleben und können dort ausgezählt werden; bestimmt man analytisch den Gehalt der Suspension, so findet man aus dem Gesamtgewicht und der Zahl das Gewicht des einzelnen Teilchens und bei Kenntnis der Dichte seinen Radius.

3. Der Radius der Teilchen läßt sich aus ihrer Fallgeschwindigkeit ableiten. Für diese gilt die *Stokessche* Formel

$$u = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\varrho - \varrho_fl) g}{\eta}. \tag{3}$$

Hier ist u die Geschwindigkeit des fallenden Teilchens, r sein Radius, ϱ seine Dichte, ϱ_fl und η sind die Dichte und die Zähigkeit der Flüssigkeit. Um u zu bestimmen, wurde die Emulsion in gleichmäßiger Verteilung in ein Standgefäß gegossen, in dem sie höher stand, als es der stationären Verteilung der Teilchen entsprach; beim Fallen zeigten die Teilchen eine scharfe Trennungsfläche gegenüber der überstehenden klaren Flüssigkeit, so daß sich die Geschwindigkeit, mit der sich diese Trennungsfläche ab-

wärts bewegte, bequem messen ließ. Die Dichte der Teilchen konnte nach bekannten Verfahren ermittelt werden.

Man kann somit aus Gleichung (2), da R bekannt ist, N berechnen. *Perrin* fand in seiner besten Versuchsreihe mit Gummigutteilchen vom Radius 0,367 μ und der Dichte 1,195 bei 20° $N = 68{,}2 \cdot 10^{22}$. Der wahrscheinlichste Wert aus anderen Messungen ist $61 \cdot 10^{22}$. Der *Perrinsche* Wert liegt also nur um wenige Prozent höher.

Es ergaben sich ähnliche richtige Werte von N auch in einer stark glyzerinhaltigen (12%), also sehr zähen Emulsion[1]) und bei Temperaturen von $-9°$ (unterkühlte wäßrige Emulsionen) und 58° [2]).

Es unterliegt also keinem Zweifel, daß Gleichung (2) gültig ist. Die Teilchen sehr verdünnter Emulsionen verteilen sich unter dem Einfluß der Schwerkraft zahlenmäßig so wie die Moleküle eines Gases oder eines gelösten Stoffes. Die *Brownsche* Bewegung entspricht also durchaus der von der kinetischen Theorie geforderten Molekularbewegung, die Teilchen üben infolge dieser Bewegung einen osmotischen Druck aus, für den die *van 't Hoffschen* Gesetze $P \cdot V = R \cdot T$ gelten. Man hat also in jeder Hinsicht recht, die emulgierten Teilchen wie sehr große Moleküle zu behandeln.

Die Verschiebung als Maßstab der Brownschen Bewegung.

Die *Brownsche* Bewegung ist noch bei Teilchen von etwa 4 μ Durchmesser erkennbar. Sie äußert sich bei diesen als regellose, zitternde Bewegung, scheinbar um eine Ruhelage. Bei kleineren Teilchen hat man ein ebenso regelloses Wimmeln mit starken örtlichen Verschiebungen. Sucht man die Lage eines Teilchens in gegebenen Zeitabständen festzuhalten, so erhält man eine zickzackförmige Bahn, wie sie Fig. 81 darstellt. *Exner*[3]) hoffte, die Geschwindigkeit der Teilchen einer Gummiguttemulsion in der Weise messen zu können, daß er die Zeit bestimmte, innerhalb der diese Bahn durchlaufen wurde. Er fand bei Teilchen von etwa 0,4 μ Durchmesser eine Geschwindigkeit von rund 0,0004 cm/sec. Nach der kinetischen Theorie sollte die lebendige Kraft des Teilchens und die der stoßenden Flüssigkeitsmoleküle gleich sein. Es sollte also die Geschwindigkeit c des Teilchens zu der des Flüssigkeitsmoleküls c_0 sich umgekehrt wie die Wurzeln aus den Molargewichten verhalten, also

$$c = c_0 \sqrt{\frac{M_0}{M}}.$$

[1]) *Perrin* u. *Bjerrum*, Compt. rend. **152**, 1569 (1911).
[2]) *Perrin-Lottermoser*, Die Atome, S. 96.
[3]) Ann. d. Physik (4), **2**, 843 (1900).

Bei einem wahrscheinlichen Wert der Geschwindigkeit der Wassermoleküle $c_0 = 150$ m/sec, und einem Molargewicht der Teilchen von $2{,}4 \cdot 10^{10}$ ergibt sich $c = 0{,}4$ cm/sec, also ein viel größerer Wert, als ihn *Exner* gefunden hatte.

Dies steht nicht im Widerspruch mit der kinetischen Theorie. Denn *v. Smoluchowski*[1]) weist mit Recht darauf hin, daß man bei dem von *Exner* eingeschlagenen Wege die Geschwindigkeit nicht bestimmen kann.

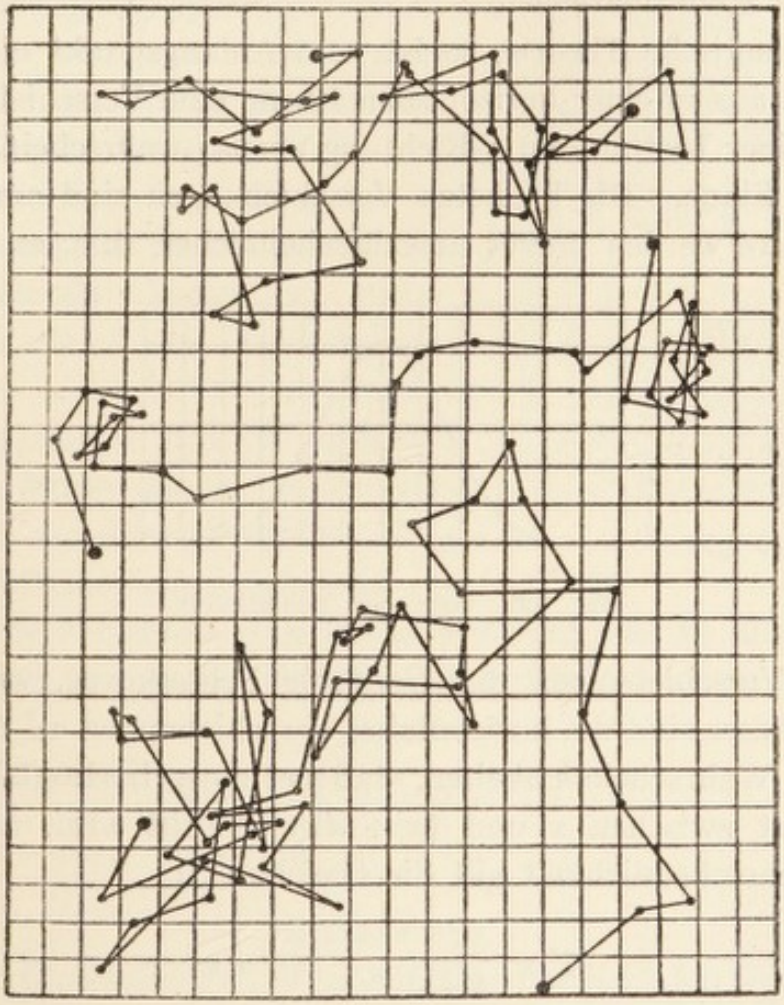


Fig. 81.

Die Bewegung der Teilchen ist derart unregelmäßig, daß in viel kürzeren Zeitabständen, als sie *Exner* berücksichtigt hat, starke Richtungswechsel statthaben; je kürzer die Zeitabstände sind, innerhalb deren man beobachtet, um so verwickelter ist die zickzackförmige Bahn, um so länger der in der gesammten Zeit zurückgelegte Weg, um so größer die Geschwindigkeit. Selbst die kürzesten Zeitabstände, die man im Versuch verwirklichen kann, sind zu lang, um eine Messung der wahren Geschwindigkeit zu gestatten.

Einstein und *v. Smoluchowski* nehmen deshalb zum Kennzeichnen der *Brownschen* Bewegung eine andere Größe, die Verschiebung des Teil-

[1]) Ann. d. Physik (4), **21**, 764 (1906).

chens während einer gegebenen Zeit. Das ist einfach die gerade Verbindungslinie vom Ausgangspunkt des Teilchens zum Endpunkt, den man nach einer bestimmten Zeit beobachtet. Da man unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen des Mikroskops die Vorgänge in einer horizontalen Ebene verfolgt, so ist es die Projektion der wahren Verschiebung auf diese Ebene, die horizontale Verschiebung, die man kennen lernt. Meist berücksichtigt man nur die horizontale Verschiebung in einer Richtung, also auf einer Koordinatenachse.

Gilt die kinetische Theorie, so ist vom Anfangspunkt eines Teilchens als Nullpunkt aus in einer horizontalen Ebene eine Verschiebung im positiven Sinne einer bestimmten x-Richtung ebenso wahrscheinlich, wie eine im negativen Sinne. Die kleinsten Verschiebungen sind am wahrscheinlichsten, größere werden immer unwahrscheinlicher, d. h. es gilt für diese

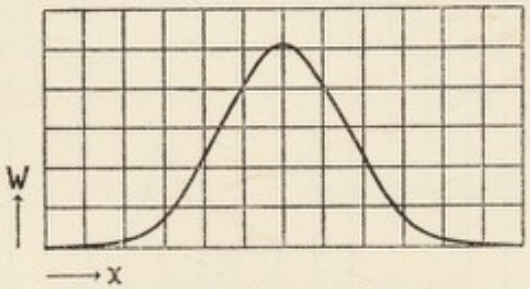


Fig. 82. Gaußsche Fehlerkurve.

horizontalen Verschiebungen die *Gaußsche* Fehlerkurve, wie sie Fig. 82 darstellt; in dieser sind die horizontalen Verschiebungen als Abszissen eingetragen, die Wahrscheinlichkeiten, daß bei einer horizontalen Verschiebung ein Wert zwischen x und $(x + dx)$ erreicht wird, als Ordinaten. Für diese Wahrscheinlichkeit gilt die Gleichung[1])

$$W = \frac{1}{\sqrt{2\pi\xi^2}} e^{-\frac{x^2}{2\xi^2}} dx . \qquad (1)$$

Hier ist ξ^2 der Mittelwert der Quadrate der mittleren horizontalen Verschiebung.

Man kann sich, wie *v. Smoluchowski* bemerkt, die Verschiebung des Teilchens bei der *Brownschen* Bewegung mit Hilfe des *Galtonschen* Bretts recht anschaulich machen. Dies ist (siehe Fig. 83) ein schwach geneigtes Brett, in dem eine große Zahl von Nagelreihen in Wechselstellung eingeschlagen sind. Eine Kugel, deren Durchmesser so gewählt ist, daß sie gerade zwischen je zwei Nägeln durchschlüpfen kann, wird, wenn sie von einem

[1]) Bezüglich ihrer Ableitung siehe *de Haas-Lorentz*, Die *Brownsche* Bewegung. Braunschweig 1913. S. 13 u. folg.; ferner *Timerding*, Die Analyse des Zufalls. Braunschweig 1915. S. 91 u. folg.

Punkt des oberen Randes herabrollt, Verschiebungen erfahren, die rein vom Zufall abhängig, völlig den bei der *Brownschen* Bewegung auftretenden Verschiebungen entsprechen. Ja, eine solche Kugel stellt in ihrem Verhalten durchaus das Teilchen einer Emulsion dar, das, unter dem Einfluß der Schwerkraft herabsinkend, die durch die *Brownsche* Bewegung hervorgerufenen Schwankungen ausführt. Läßt man von der Mitte des oberen Randes aus statt einer Kugel eine große Zahl von Kugeln herabrollen, die sich unten in Fächern ansammeln, so entspricht die dabei auftretende Verteilung (siehe Fig. 83) der *Gaußschen* Fehlerkurve: in der Mitte, kleinen Verschiebungen entsprechend, finden sich die meisten Kugeln; ihre Menge nimmt beiderseits stark ab, weil zunehmend weniger Kugeln große Verschiebungen erfahren.

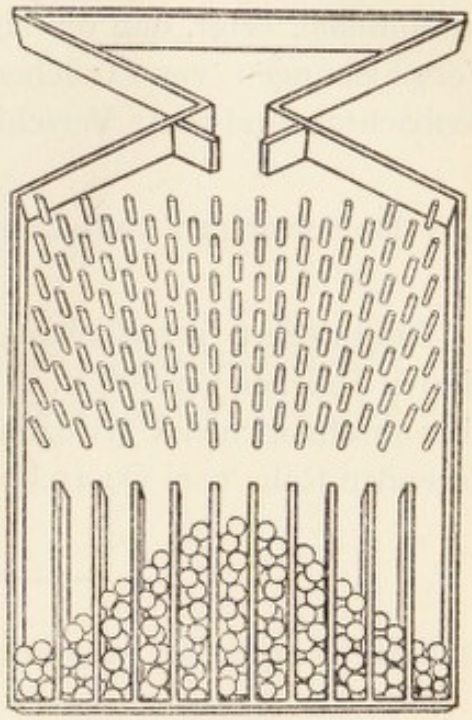


Fig. 83.

Hat man $\mathfrak{N}$ Verschiebungen beobachtet und will die Zahl $\Delta\mathfrak{N}$ kennen lernen, die einer bestimmten Größe der Verschiebung entspricht, so ergibt sie sich zu

$$\Delta\mathfrak{N} = \mathfrak{N}\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{\sqrt{2\pi\xi^2}}\, e^{-\frac{x^2}{2\xi^2}}\, dx. \qquad (2)$$

Tabelle 101.

Gültigkeit der *Gaußschen* Fehlerkurve für die horizontalen Verschiebungen.

Horizontale Verschiebungen x (in μ), deren Größe liegt zwischen	$\mathfrak{N}$ (beob.)	$\mathfrak{N}$ (berech.)
0 und 1,7	48	44
1,7 » 3,4	38	40
3,4 » 5,1	36	35
5,1 » 6,8	29	28
6,8 » 8,5	16	21
8,5 » 10,2	15	15
10,2 » 11,9	8	10
11,9 » 13,6	7	5
13,6 » 15,3	4	4
15,3 » 17,0	4	2

Man muß also die Zahl $\mathfrak{N}$ mit der Wahrscheinlichkeit multiplizieren und zwischen den Grenzen, innerhalb deren die Verschiebung liegen soll, integrieren. Die vorstehende Tabelle, Messungen von *Perrin* und *Chaudesaigues*[1]) entnommen, zeigt, daß die Theorie erfüllt ist. Es wurden die horizontalen Verschiebungen von Teilchen einer Gummiguttemulsion ($r = 0{,}212\ \mu$) beobachtet, und zwar Verschiebungen innerhalb je 30 Sekunden.

Die Beziehungen zwischen der Verschiebung und der Diffusion der Teilchen.

Die mittlere Verschiebung ξ ist nun eng mit der Diffusion der emulgierten Teilchen verknüpft, wie aus der nachfolgenden, zwar nicht strengen, aber anschaulichen Überlegung *Einsteins*[2]) hervorgeht. In dem horizontal liegenden Rohr vom Querschnitt 1 gehe die Diffusion in der x-Richtung vor

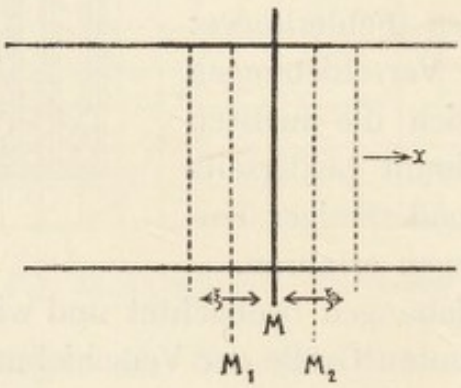


Fig. 84.

sich. Betrachtet wird der Durchtritt von Teilchen durch die Ebene M (siehe Fig. 84). Es können nur solche Teilchen in der Zeit t durchtreten, deren Abstand von M kleiner ist als die mittlere Verschiebung ξ. Ist c_1 die Konzentration der Teilchen in der Ebene M_1, so können $^1/_2\,\xi\,c_1$ Teilchen durch M durchtreten; der Faktor $^1/_2$ zeigt an, daß, da die Verschiebung im negativen Sinne ebenso wahrscheinlich ist, nur die Hälfte der Teilchen als im positiven Sinne sich bewegend angenommen werden darf. Auf der anderen Seite von M werden nur die im negativen Sinne verschobenen Teilchen bei M hindurchtreten. Ihre Anzahl ist entsprechend $^1/_2\,\xi\,c_2$, wo c_2 die Konzentration in der Ebene M_2 ist. In der Diffusionsrichtung treten also in der Zeit t im ganzen $^1/_2\,\xi\,(c_1 - c_2)$ durch M hindurch. Nun sei ξ so klein, daß man

$$\frac{c_2 - c_1}{\xi} = \frac{dc}{dx}$$

[1]) *Perrin-Lottermoser*, Die Atome, S. 109.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 235 (1908).

setzen darf, folglich ist, da

$$c_1 - c_2 = -\xi \frac{dc}{dx},$$

die durch M tretende Teilchenzahl

$$-\frac{1}{2}\xi^2 \frac{dc}{dx}.$$

In der Zeiteinheit ist diese Zahl

$$-\frac{1}{2}\frac{\xi^2}{t}\frac{dc}{dx}.$$

Nun ist die durch den Querschnitt 1 in der Zeiteinheit tretende Zahl von Teilchen nichts anderes als der Diffusionskoeffizient D, wenn das Konzentrationsgefälle $\frac{dc}{dx} = 1$ ist, also

$$D = \frac{1}{2}\frac{\xi^2}{t}. \quad (1)$$

Da bei konstanter Temperatur in einer gegebenen Emulsion D konstant ist, so folgt aus 1

$$\frac{\xi^2}{t} = \text{konst.} \quad (2)$$

Das Quadrat der mittleren Verschiebung ist der Beobachtungszeit proportional. Diese Beziehung hat sich durchaus bestätigt.

Führt man den Wert $\xi^2 = 2Dt$ in die für die Wahrscheinlichkeit W geltende Formel (1) (S. 474) ein, so erhält man

$$W = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx, \quad (3)$$

eine Formel, die häufig angewandt wird.

Auch die Beziehung zwischen *Brownscher* Bewegung und Diffusion läßt sich mit Hilfe des *Galtonschen* Brettes (siehe Fig. 83) verständlich machen. Denkt man sich die Kugeln am oberen Rand des Brettes nach einem bestimmten Dichtigkeitsgesetz geordnet und läßt sie herabrollen, so entspricht das allmähliche Vordringen der Kugeln der Diffusion von Teilchen in eine Flüssigkeitssäule hinein. Deutlich geht hieraus hervor, daß die Diffusion eine einfache Folge der *Brownschen* Bewegung ist, sobald die Verteilung der Teilchen nicht dem Gleichgewichtszustand entspricht. Man darf also nicht etwa außer der *Brownschen* Bewegung einen osmotischen Druck als Ursache wirksam sein lassen: der osmotische Druck ist sozusagen ein makroskopischer Ausdruck für die gleiche Ursache, die mikroskopisch als *Brownsche* Bewegung beobachtet wird. Es ist derselbe Gegen-

satz, wie er auf S. 317 bei Erklärung der Adsorption bemerkt wurde: der osmotische Druck ist eine thermodynamische Größe, die Verschiebung infolge der *Brownschen* Bewegung eine molekularkinetische.

Mit Hilfe des osmotischen Druckes läßt sich nun nach *Einstein*[1]) eine Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten, der Teilchengröße und der Zähigkeit der Flüssigkeit ableiten (siehe wiederum Fig. 84). Ist die Geschwindigkeit, mit der sich ein Teilchen bei der Diffusion bewegt, u, so gilt für u

$$u = \frac{k}{\mathfrak{R}}; \tag{4}$$

hier ist k die Kraft, die auf das Teilchen ausgeübt wird, $\mathfrak{R}$ der Reibungswiderstand, den es erfährt. Nun habe man eine Konzentration der Teilchen vor dem Querschnitt M, durch den man sie hindurchtreten läßt, gleich c Mol. Da in einem Mol N Teilchen enthalten sind, enthalten die c Mole $c \cdot N$ Teilchen, und auf alle diese wirke die Kraft K. Es gilt also

$$u = \frac{1}{cN}\frac{K}{\mathfrak{R}}. \tag{4'}$$

Die bei der Diffusion wirkende Kraft ist das Gefälle des osmotischen Druckes P, also

$$K = -\frac{dP}{dx},$$

und da

$$P = RTc,$$

folglich

$$K = -RT\frac{dc}{dx}. \tag{5}$$

Setzt man (5) in (4') ein, so ergibt sich

$$uc = -\frac{RT}{N\mathfrak{R}}\frac{dc}{dx}. \tag{6}$$

Nach einer von *Kirchhoff* aufgestellten Gleichung gilt für den Reibungswiderstand einer Kugel vom Radius r in einer Flüssigkeit mit der Zähigkeit η

$$\mathfrak{R} = 6\pi\eta r \tag{7}$$

was man in (6) einführen kann

$$uc = -\frac{RT}{6\pi N\eta r}\frac{dc}{dx}.$$

[1]) Loc. cit., S. 476.

Nun ist $u \cdot c$ nichts anderes als die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt 1 tretende Menge; und da diese beim Konzentrationsgefälle 1 gleich dem Diffusionskoeffizienten D ist, so ist

$$D = \frac{RT}{6\pi N \eta r}. \tag{8}$$

Setzt man den Ausdruck für D in (8) dem in (1) gleich, so folgt

$$\frac{\xi^2}{t} = \frac{RT}{3\pi N \eta r}. \tag{9}$$

Dies ist die wichtige, zuerst von *Einstein*[1]) aufgestellte Gleichung, die die Verschiebung bei der *Brownschen* Bewegung mit der Beobachtungszeit, dem Radius der Teilchen und der Zähigkeit der Flüssigkeit verknüpft. Halb quantitativ wurde sie schon von *Svedberg*[2]) bestätigt, quantitativ von *Perrin*[3]) mit den auch sonst von ihm benutzten Emulsionen von Gummigutt und Mastix, von *Seddig*[4]) an wäßrigen Suspensionen von Zinnober und von *Seelis*[5]) ebenfalls mit Zinnobersuspensionen in wäßrigen Glyzerinlösungen. Als Beweis sei wiederum der Wert von N angeführt, der aus der Verschiebung von Gummigutteilchen ($r = 0{,}367\ \mu$, $t = 20°$) abgeleitet wurde; er betrug $68{,}8 \cdot 10^{22}$ [6]). Mit Gummigutteilchen in einer Glyzerinlösung, die 125mal zäher war als die rein wäßrige Emulsion, ergab sich wiederum der richtige Wert von $N = 64 \cdot 10^{22}$ [7]).

Statt die Verschiebungen in einer Horizontalebene zu messen, kann dies auch in einer Vertikalebene geschehen. Man verfolgt z. B. den Fall sehr kleiner Quecksilberkugeln in Wasser, die infolge ihrer Kleinheit nicht glatt senkrecht fallen, sondern dank der Molekularbewegung fortwährend

---

[1]) *v. Smoluchowski* gelangte auf Grund einer anders geführten Ableitung zu einer Formel, die sich von dieser durch einen Zahlenfaktor unterscheidet. Die Erfahrung hat die *Einsteinsche* Formel bestätigt.

[2]) Nov. act. reg. soc. scient. Upsal. (4), **2**, No. 1 (1907); Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 853, 909 (1906).

[3]) *Perrin-Lottermoser*, Die Atome, S. 101 u. folg., namentlich S. 114; *Chaudesaigues*, Compt. rend. **147**, 1044 (1908); *Perrin* u. *Dabrowski*, Compt. rend. **149**, 477 (1909).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 360 (1912).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 682 (1914).

[6]) Nach *Costantin* [Ann. de physique (9), **3**, 113 u. folg. (1915)] ist dieser Wert von *Perrin* zu groß, und zwar aus folgendem Grunde: die *Einsteinsche* Formel (9) setzt die Gültigkeit der *Stokesschen* Gesetze voraus; dies gilt aber nicht streng in der Nähe einer festen Wand. Die von *Perrin* benutzten Tröge waren so eng, daß dieser Einfluß der Wand bei Gummiguttemulsionen schon in Frage kam.

[7]) *Perrin* u. *Bjerrum*, loc. cit., S. 472.

seitliche Verschiebungen erfahren. Nachdem *Zangger* und *Böhi*[1]), dann *v. Ettenreich*[2]) derartige Messungen ausgeführt hatten, wurden sehr sorgfältige Versuche an submikronischen Quecksilberteilchen von *Nordlund*[3]) angestellt, wobei die Bewegungen der Teilchen mit einer automatisch arbeitenden photographischen Kammer registriert wurden. Er fand einen Wert von $59{,}1 \cdot 10^{22}$, der dem wahrscheinlich richtigen Werte von etwa $61 \cdot 10^{22}$ näher liegt als die meisten sonst auf Grund der Molekularbewegung bestimmten Werte.

Aus Gleichung (9) folgt die starke Zunahme der *Brownschen* Bewegung mit abnehmender Teilchengröße, die schon mehrfach hervorgehoben wurde, aus ihr dann auch, daß für ihre Zunahme mit wachsender Temperatur namentlich die Abnahme der Zähigkeit mit wachsender Temperatur verantwortlich ist. Besondere Stoffkonstanten treten sonst in der Formel nicht auf, im Einklang mit der Erfahrung, daß die Bewegung von der chemischen Natur der Teilchen, ihrer Dichte, elektrischen Ladung usw. unabhängig ist.

Die Brownsche Rotationsbewegung.

Einstein kam des weiteren zu dem Ergebnis, daß außer der translatorischen *Brownschen* Bewegung der emulgierten Teilchen eine rotierende vorhanden sein müsse. Für diese leitete er auf ähnlichem Wege wie für Gleichung (9) (S. 479) die Beziehung

$$\frac{A^2}{t} = \frac{RT}{4\pi N \eta r^3} \qquad (1)$$

ab, in der A der dritte Teil des Quadrates des mittleren Drehungswinkels in der Zeit t ist.

Auch diese Gleichung hat *Perrin*[4]) geprüft und bestätigt. Die Teilchen gewöhnlicher Gummigutt- und Mastixemulsionen drehen sich zu schnell

[1]) *Zangger*, Kolloidzeitschr. **9**, 216 (1911); *Böhi*, Untersuchungen zur Kapillar- und Diffusionsanalyse. Diss. Zürich 1911.

[2]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **121**, IIa, 1163 (1912).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 40 (1914). Ferner auch *R. Fürth* [Ann. d. Phys. (4), **53**, 177 (1918) u. **59**, 409 (1919)]. Er benutzt statt der Verschiebung die Zeit, innerhalb der ein Teilchen den Weg zwischen zwei Marken zurücklegt, und erörtert die für diese Größe geltenden Formeln. Dabei stellt sich heraus, daß man die Bewegung in einer Horizontalebene von der in einer Vertikalebene scharf unterscheiden muß: rechnerische Vernachlässigungen, die für die Bewegung in einer Horizontalebene noch zu einer mit der Erscheinung übereinstimmenden Formel führen, ergeben für die Bewegung in einer Vertikalebene falsche Werte.

[4]) *Perrin-Lottermoser*, Die Atome, S. 115 u. folg.; *Perrin*, Compt. rend. **149**, 549 (1909).

und gestatten daher keine Messung. Er erzeugte deshalb durch langsames Einwirkenlassen von Wasser auf eine alkoholische Mastixlösung Teilchen von etwa 50 μ Durchmesser. Da diese so schwer sind, daß sie am Boden des Gefäßes liegen bleiben, brachte er sie zum Schweben, indem er die Dichte des Wassers durch Zusatz von Harnstoff erhöhte. Die drehende Bewegung der Teilchen ließ sich dadurch erkennen, daß sie oft kleine Einschlüsse hatten, die man als Marken verwenden konnte. So ergab sich in der Tat bei Teilchen von einem Radius von 6,5 μ ein Wert von $A = 14{,}5°$ in der Minute, woraus sich nach Gleichung (1) ein $N = 65 \cdot 10^{22}$ berechnete.

Gleichung (1) unterscheidet sich dadurch sehr wesentlich von Gleichung (9) (S. 479), daß der für die Bewegung maßgebende Parameter A mit der dritten Potenz des Radius, während ξ nur mit der ersten Potenz desselben verknüpft ist. Mit sinkender Teilchengröße nimmt daher die rotierende Bewegung weit stärker zu als die translatorische.

Die Brownsche Bewegung nichtkugeliger Teilchen.

Gleichung (9), S. 479 kann man allgemein ausdrücken, wenn man den Reibungswiderstand $\mathfrak{R}$ als solchen stehen läßt. Es gilt dann für das mittlere Quadrat der Veränderung eines Parameters ξ in der Zeit t

$$\frac{\xi^2}{t} = \frac{2RT}{N\mathfrak{R}}. \qquad (1)$$

Diese Gleichung gilt auch für die Verschiebung nichtkugeliger Teilchen. Für ellipsoidische kann man $\mathfrak{R}$ wiederum durch eine Gleichung

$$\mathfrak{R} = 6\pi\eta r$$

ausdrücken, nur daß r jetzt eine verwickelte Funktion der Achsenlänge des Ellipsoids ist.

Ist die a-Achse des Ellipsoids immer diejenige, parallel zu der die Bewegung mit der beobachteten Geschwindigkeit u vor sich geht, so gilt, wenn a, b und c die Achsen des Ellipsoids sind,

$$r = \frac{8}{3}\frac{abc}{X_0 + \alpha_0 a^2},$$

in der $X_0 + \alpha_0 \cdot a^2$ eine verwickelte Funktion der Achsenlänge ist. Geht die Bewegung in der Richtung der Längsachse vor sich, ist also $a > b$ und $b = c$, so ist

$$X_0 + \alpha_0 a^2 = -\frac{ab^2}{a^2 - b^2}\left[2a + \frac{2a^2 - b^2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \frac{a - \sqrt{a^2 - b^2}}{a + \sqrt{a^2 - b^2}}\right].$$

Geht sie umgekehrt in der Richtung zu einer Querachse, also $a < b$ und $a = c$. so ist

$$X_0 + \alpha_0 a^2 = \frac{a^2 b}{b^2 - a^2}\left[b + \frac{3a^2 - 2b^2}{\sqrt{b^2 - a^2}} \ln \frac{b - \sqrt{b^2 - a^2}}{b + \sqrt{b^2 - a^2}}\right].$$

Bei der Bewegung in der Richtung der Längsachse ist demnach der Reibungswiderstand kleiner, die Beweglichkeit also größer als bei der Bewegung in der dazu senkrechten Richtung.

Przibram[1]) hat diese von ihm gezogenen Folgerungen an Ketten des abgetöteten Bacillus subtilis durchaus bestätigen können und einen richtigen Wert für N gefunden.

Schwankungsgröße und Schwankungsgeschwindigkeit bei der Brownschen Bewegung.

In einer Emulsion, deren Teilchen sich gemäß der Höhenformel ins Gleichgewicht gesetzt haben, habe man ein bestimmtes Volumen, und zwar geometrisch, nicht mechanisch abgegrenzt. Bestimmt man die in ihm vorhandene Zahl von Teilchen in bestimmten Zeitabständen, so ändert sich diese infolge der regellosen *Brownschen* Bewegung unaufhörlich; die

Tabelle 102.
Schwankungen in einer kolloiden Goldlösung.

1	2	0	0	0	2	0	0	1	3	2	4	1	2	3	1	0	2	1	1	1	1	3	1	1	2
5	1	1	1	0	2	3	3	1	3	3	3	2	2	1	1	1	2	2	4	2	2	1	2	2	6
1	2	2	1	4	2	3	4	5	2	4	1	1	4	1	3	1	1	4	2	3	1	0	0	1	0
0	4	2	1	1	2	3	1	2	3	2	0	1	1	1	1	0	0	0	1	1	1	2	1	1	0
0	1	3	2	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	2	3	2	2	1
0	0	2	1	1	0	0	0	0	2	0	1	0	0	1	3	3	3	1	2	2	0	0	0	2	3
1	2	2	1	0	2	4	0	1	1	1	0	2	1	2	2	2	1	1	2	2	3	1	0	0	0
1	1	0	3	3	1	1	1	0	2	1	0	1	1	0	0	1	0	1	0	3	0	1	1	3	1
2	1	2	1	0	1	0	1	2	1	1	1	1	2	1	1	1	0	0	0	3	2	2	1	0	1
2	3	0	2	0	1	2	1	2	1	3	2	1	1	1	0	1	1	0	0	2	3	3	1	2	2
4	2	1	1	0	0	0	1	2	0	3	0	1	0	1	0	0	2	2	1	7	3	4	4	1	0
1	0	1	0	0	2	1	1	2	2	1	1	4	4	4	4	2	1	2	1	1	4	4	0	1	3
2	1	2	3	3	1	4	3	1	3	0	1	1	2	2	2	1	2	3	3	1	0	1	2	1	1
1	1	2	2	2	4	1	2	2	3	1	1	1	3	3	2	2	1	3	2	1	1	0	0	0	0
4	1	0	4	3	2	0	1	2	1	2	0	0	1	1	3	2	2	2	3	1	2	0	0	2	5
3	2	1	2	0	3	3	2	3	3	1	1	1	1	0	0	2	1	0	0	2	2	0	1	3	0
1	1	3	2	1	1	3	1	2	0	0	1	0	1	3	1	4	3	2	2	1	1	2	2	1	1
2	2	3	2	3	4	4	2	2	2	3	0	3	2	1	4	2	1	5	3	2	2	0	0	2	0
2	1	4	2	1	2	3	2	3	2	0	4	3	1	1	2	3	1	2	0	0	3	3	1	4	2
2	3	4	5	2	1	3	4	1	1	0	4	1	2	3	2	2	2	2	0	2	2	1.			

[1]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **121**, IIa, 2339 (1912).

Teilchenzahl erleidet dauernde Schwankungen. So fand *Svedberg*[1]) in einer kolloiden Goldlösung, für die ohne weiteres das gleiche gilt wie für die bisher betrachteten Emulsionen, folgende Zahlen (siehe Tabelle 102), wenn das Sol in gleich großen, kurzen Zeitabständen ($^1/_{39}$ Minute) für eine sehr kurze Dauer (0,12 Sekunde) beleuchtet wurde.

Zwei Eigenschaften sind hierbei zu unterscheiden: Einmal die wahrscheinliche Größe der Abweichung der Teilchenzahl von der Zahl, die bei gleichmäßiger Verteilung vorhanden war, also die relative Häufigkeit der vom Durchschnittswert abweichenden Zahl; dies ist die Schwankungsgröße. Zweitens die zeitliche Veränderlichkeit dieser Schwankungen, also die Wahrscheinlichkeit, daß eine bestimmte Zahl innerhalb einer bestimmten Zeit wiederkehrt, die Schwankungsgeschwindigkeit.

Es soll zunächst die Schwankungsgröße betrachtet werden. Ist n die jeweils vorhandene Zahl der Teilchen, ν die durchschnittlich vorhandene Zahl, so ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, daß die Zahl n im Volumen V vorhanden ist, zu

$$\mathfrak{W}(n) = \frac{e^{-\nu}\nu^{n}}{n!} \qquad (1)$$

und nennt man

$$\delta = \frac{n-\nu}{\nu}$$

den Abweichungsgrad, so gilt für den mittleren Abweichungsgrad

$$\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt{\nu}}. \qquad (2)$$

v. Smoluchowski[2]) hat diese Beziehungen zuerst gewonnen; eine ausführliche Ableitung findet man bei *R. Lorenz* und *Eitel*[3]).

In Tab. 103 sind die unmittelbar beobachteten Häufigkeiten $\Delta \cdot k$ der oben angeführten *Svedbergschen* Zahlen angegeben, wie man sie erhält, wenn man $\mathfrak{W}(n)$ mit der Gesamtzahl k multipliziert. Die berechneten stimmen gut mit den beobachteten überein. $\sqrt{\overline{\delta^2}}$ ergab sich ferner zu 0,803, während 0,798 beobachtet wurde. ν war gleich 1,55. Sehr ausgeprägt ist also wiederum die starke Abnahme der Häufigkeit von Zahlen, die stark von dem Durchschnittswert abweichen.

---

[1]) Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912. S. 148; Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 147 (1911.)

[2]) *Boltzmann*-Festschrift 1904, S. 626. Bull. Acad. Cracov. 1907, S. 1057; Ann. d. Physik (4), **25**, 205 (1908); Physik. Zeitschr. **13**, 1069 (1912); **16**, 321 (1915); **17**, 557 (1916).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 293, 434 (1914).

Tabelle 103[1]).

Schwankungsgrößen.

n	Δk (beob.)	Δk (berech.)
0	112	109,9
1	168	170,4
2	130	132,0
3	69	68,2
4	32	26,4
5	5	8,2
6	1	2,1
7	1	0,5

Als *Svedberg* und seine Mitarbeiter[2]) zuerst diese Beziehungen an verschiedenen Solen und Emulsionen prüften, schien Formel (1) nicht gültig zu sein, sondern es traten Abweichungen in dem Sinne auf, als ob die *van 't Hoffschen* Gesetze schon bei verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen nicht mehr zuträfen. Dies war um so auffallender, als dieselben Sole bei den gleichen Konzentrationen nach ihrem Verhalten bei dem Sedimentationsgleichgewicht diesen Gesetzen durchaus zu gehorchen schienen. *Westgren*[3]) gelang es, diese Unstimmigkeit aufzuklären. Das Auszählen von Teilchen in einem optisch begrenzten Volumen mit dem Ultramikroskop kann leicht durch Fehler beeinträchtigt werden. Man hat im Beobachtungsfeld des Spaltultramikroskops (siehe S. 531) ein scharf begrenztes Spaltbild und auf seinen beiden Seiten ein Gebiet, das schwächer erleuchtet ist, weil die Strahlen unvollkommen vereinigt werden und Licht von den leuchtenden Teilchen reflektiert wird. Sind verhältnismäßig viel stark beleuchtete Teilchen im eigentlichen Spaltbild, so werden beim Auszählen die schwächer beleuchteten in den Nachbargebieten vernachlässigt. Sie werden dagegen mitgezählt, wenn sich nur wenige Teilchen im stark beleuchteten Feld befinden. Die Einzelwerte häufen sich also zu stark um einen Mittelwert, was scheinbar zu Abweichungen von den *van 't Hoffschen* Gesetzen führt. Man vermeidet diese Fehlerquelle, wenn man den Spalt nicht zu eng nimmt und durch Lichtfilter die Helligkeit des von den Teilchen abgebeugten Lichts verringert.

---

[1]) *v. Smoluchowski*, Physik. Zeitschr. **17**, 561 (1916).

[2]) *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle, S. 96; Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 547 (1910); *Svedberg* u. *Katsuji Inouye*, ebendort, **77**, 145 (1911); *Westgren*, ebendort **83**, 151 (1913).

[3]) Arkiv f. Matem., Astron. och Fys. **11**, No. 8 (1916).

Fragen von grundlegender Bedeutung werden bei der Erörterung der Schwankungsgeschwindigkeit aufgerollt. *v. Smoluchowski*[1]) hat das Verdienst, die zum Teil recht schwierigen Überlegungen und Berechnungen durchgeführt zu haben.

Da die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchenzahl in einem abgegrenzt gedachten Volumen V ändert, von der Geschwindigkeit abhängt, mit der die Teilchen infolge der *Brownschen* Bewegung aus dem Volumen heraus- oder in es hineindiffundieren, so ist es zunächst einleuchtend, daß diejenigen Umstände die Schwankungsgeschwindigkeit beeinflussen, von denen auch die Diffusionskonstante abhängt, also die Zähigkeit der Flüssigkeit und der Teilchenradius. In der Tat kann man die Betrachtungen einmal so leiten, daß man aus solchen Beobachtungen von Schwankungen die Diffusionskonstante herausrechnen kann. Besonders wichtig ist zweitens die durchschnittliche Wiederkehrzeit, d. h. die Zeit, die im Durchschnitt verstreicht, bis eine einmal vorhandene Zahl von Teilchen n wieder erscheint.

Zunächst die Beziehung zur Diffusion. *v. Smoluchowski* gelangte zu einer Gleichung

$$\overline{\Delta}^2 = 2\nu\mathfrak{P}. \tag{3}$$

Hier ist $\overline{\Delta}^2$ das mittlere Änderungsquadrat der Teilchenzahl, das innerhalb einer Zeit t eintritt; ν hat die eben angeführte Bedeutung, in $\mathfrak{P}$, der Wahrscheinlichkeit, daß ein anfangs irgendwo im Volum V enthaltenes Teilchen in der Zeit t über die Grenzfläche tritt, steckt die Beziehung zur Diffusion. $\mathfrak{P}$ hängt von der Gestalt des abgegrenzten Raumes ab, den man betrachtet. In den zuverlässigsten Versuchen, die zur Prüfung dieser Beziehung von *Westgren*[2]) an Goldsolen ausgeführt wurden, war der begrenzte beleuchtete Raum ein Zylinder, der oben und unten durch Glasflächen begrenzt war, so daß die Teilchen nur durch die Mantelfläche ein- und austreten konnten. Für diesen Fall hat *v. Smoluchowski* $\mathfrak{P}$ berechnet, und zwar verwendet er dafür Reihenentwicklungen oder auch die allgemeine Gleichung

$$\mathfrak{P} = e^{-2\alpha}[L_0(2\alpha) + L_1(2\alpha)]. \tag{4}$$

In dieser sind L_0 und L_1 *Besselsche* Funktionen mit imaginärem Argument, die Tabellenwerken entnommen werden können. α ist eine Funktion, die den Radius des Zylinders a, die Diffusionskonstante D und die Beobachtungszeit t enthält

$$\alpha = \frac{a^2}{4Dt}. \tag{5}$$

---

[1]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **123**, 2381 (1915); **124**, 263, 339 (1915); Physik. Zeitschr. **16**, 321 (1915); **17**, 557 (1916).

[2]) Ark. f. Matem., Astron. och Fys. **13**, No. 14 (1918).

Man kann also aus den beobachteten Schwankungen das mittlere Änderungsquadrat $\overline{\Delta}^2$ und ν bestimmen und nach Gleichung (3) $\mathfrak{P}$ berechnen. Für $\mathfrak{P}$ läßt sich aus (4) das Argument a ableiten und aus (5) dann die Diffusionskonstante D. Aus dieser kann man schließlich noch nach der *Einsteinschen* Gleichung (Formel (8), S. 479) die *Loschmidtsche* Zahl N berechnen. *Westgren* fand für Goldteilchen vom Radius 63,5 $\mu\mu$ ein $N = 60{,}9 \cdot 10^{22}$ (bei Zimmertemperatur) in guter Übereinstimmung mit dem Wert, der als der wahrscheinlichste angenommen wird[1]).

Die durchschnittliche Wiederkehrzeit Θ_n ist, wie gesagt, die Zeitdauer, die von dem Aufhören eines n-Zustandes bis zu seinem nächsten Wiedereintreten verfließt. Neben dieser ist noch die durchschnittliche Daseinsdauer $\mathfrak{T}_n$ zu unterscheiden, die Länge der Zeit, während der im Durchschnitt ein n-Zustand anhält; die Zahlenreihe der Tabelle 102 läßt erkennen, daß eine Zahl n über mehrere Zeitabstände hinweg erhalten bleiben kann. Die Rechnung ergibt

$$\Theta_n = \frac{\tau}{1 - \mathfrak{W}_n(o)} \cdot \frac{1 - \mathfrak{W}(n)}{\mathfrak{W}(n)} \tag{6}$$

und

$$\mathfrak{T}_n = \frac{\tau}{1 - \mathfrak{W}_n(o)} \cdot \tag{7}$$

Hier ist τ der Zeitabstand, innerhalb dessen die Beobachtungen angestellt werden (bei den Versuchen der Tab. 102 $^1/_{30}$ Minute). $\mathfrak{W}(n)$ ist die in Gleichung (1) angeführte Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des n-Zustandes. $\mathfrak{W}_n(o)$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Zustand n erhalten bleibt, daß also die im Volumen vorhandene Zahl von Teilchen weder zu- noch abnimmt. Tab. 104 läßt erkennen, wieweit für die *Svedbergsche*, in Tab. 102 aufgeführte Zahlenreihe die Übereinstimmung geht; in der Nähe der Durchschnittszahl ν (= 1,55) ist die Daseinsdauer $\mathfrak{T}_n$ am größten, die Wiederkehrzeit Θ_n am kleinsten. Letztere wächst stark, wenn sich die Zahl n weit von der Zahl ν entfernt.

Betrachtet man n-Werte, die erheblich vom Durchschnittswert abweichen, so ist sowohl die Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens wie die ihres Bestehens gering, d. h. $\mathfrak{W}(n)$ und $\mathfrak{W}_n(o)$ sind sehr klein und können neben 1 vernachlässigt werden. Setzt man dann den Wert für $\mathfrak{W}_n$ aus (1) in (6) ein, so ergibt sich

$$\Theta_n = \tau \frac{e^\nu \cdot n!}{\nu^n} \cdot \tag{8}$$

---

[1]) Für die in Tab. 102 wiedergegebenen *Svedbergschen* Versuche bewährt sich nach *P. C. van Arkel* [Physik. Zeitschr. **21**, 465 (1920)] Gleichung (3) nicht so gut, wie von *v. Smoluchowski* angenommen wurde.

Tabelle 104[1]).

Durchschnittliche Wiederkehrzeit Θ_n und durchschnittliche Daseinsdauer $\mathfrak{T}_n$.

n	Θ_n (beob.) in Sekunden	Θ_n (berech.) in Sekunden	$\mathfrak{T}_n$ (beob.) in Sekunden	$\mathfrak{T}_n$ (berech.) in Sekunden
0	9,35	8,52	2,57	2,26
1	4,81	4,86	2,31	2,38
2	6,32	6,23	2,11	2,12
3	12,1	12,4	1,92	1,89
4	28,6	32,1	1,89	1,72

Aus dieser Gleichung folgt z. B. für die einmal von *Svedberg* beobachtete Zahl 7 eine durchschnittliche Wiederkehrzeit von 28 Minuten, für die Zahl 17 würde aber eine von 50000 Jahren folgen, ein Zeichen, wie verschwindend gering die Wahrscheinlichkeit des Auftretens solcher stark abweichender Werte ist.

Die Formeln (6) bis (8) enthalten den Zeitabstand der Beobachtung τ, und man kann nicht von der intermittierenden Beobachtung zur kontinuierlichen einfach dadurch übergehen, daß man τ Null werden läßt. Es ist dies ein Punkt von grundsätzlicher Wichtigkeit nicht bloß für die Schwankungsgeschwindigkeit, sondern für die ganzen bisherigen Betrachtungen über die *Brownsche* Bewegung. Die Überlegungen setzen stets voraus, daß in der Beobachtungszeit die Bewegung der Teilchen bereits als regellos zickzackförmig angesehen werden darf. Sie darf nie so kurz sein, daß in ihr die Bewegung der Teilchen schon geradlinig ist. Denn die Ableitung der Formel (1) (S. 474) setzt voraus, daß es sich um eine wahre Verschiebung handelt, um die Verbindungslinie zweier Punkte einer Bahn, die in regellosen, zickzackförmigen Schritten zurückgelegt worden ist. Man kann die unterste Grenze dieser Zeitdauer nach *Einstein*[2]) sehr wohl abschätzen. Sie muß der Größenordnung nach der Zeit entsprechen, innerhalb der das Teilchen durch Reibung in der Flüssigkeit seine Geschwindigkeit verlöre, vorausgesetzt, daß es nicht durch immer neue Molekülstöße in Bewegung gesetzt würde. Es muß die Kraft, die das Teilchen infolge seiner Ausgangsgeschwindigkeit u_0 antreibt,

$$m \cdot \frac{du}{dt}$$

[1]) *v. Smoluchowski*, Physik. Zeitschr. **17**, 566 (1916).

[2]) Ann. d. Physik (4), **19**, 340 (1906); siehe auch *Perrin* bei *Eucken*, Theorie der Strahlung und der Quanten. Abhandl. d. deutschen Bunsen-Ges. 1914, S. 157.

der Kraft der Reibung $6\pi\eta r u$ gleich und entgegengesetzt sein, also

$$-m\frac{du}{dt} = 6\pi\eta r u,$$

wo m die Masse des Teilchens, r sein Radius und η wiederum die Zähigkeit bedeuten. Die Integration ergibt

$$u = u_0 e^{-\frac{6\pi\eta r t}{m}}.$$

Das Teilchen hat seine Geschwindigkeit praktisch verloren, wenn sich $u : u_0$ wie $1 : e^{10}$ verhält, wenn also

$$\frac{6\pi\eta r t}{m} = 10$$

und

$$t = \frac{10m}{6\pi\eta r} \tag{9}$$

ist. Für Teilchen, wie sie auf S. 472 berücksichtigt wurden, mit einem Radius $r = 0{,}367\ \mu$, ergibt sich eine Zeit von etwa $^1/_{100000}$ Sekunden. Man sieht, daß die benutzten Beobachtungszeiten die erlaubte Grenze weit übertreffen, andererseits aber, daß man nicht zum Werte o übergehen kann.

Nun kann man aber doch, wie *v. Smoluchowski*[1]) zeigt, auch für diese unendlich kurze Zeit, also für kontinuierliche Beobachtung, Formeln für die durchschnittliche Wiederkehrzeit und die durchschnittliche Daseinsdauer ableiten. Dazu ist nur nötig, daß man bei den Betrachtungen über den Aus- und Eintritt der Teilchen in das Volumen V nicht mit einer Diffusionsgeschwindigkeit rechnet, sondern mit der geradlinigen wirklichen Geschwindigkeit c, die sie gemäß der molekularkinetischen Theorie besitzen; eine solche wurde oben (S. 472) berücksichtigt, und sie läßt sich aus der gaskinetischen Gleichung

$$c = \sqrt{\frac{3RT}{Nm}}. \tag{10}$$

berechnen. In den sehr kurzen Zeiten, die kleiner sind als die durch die Gleichung (9) begrenzte Zeit t, haben wir es ja nicht mit der regellos zickzackförmigen *Brownschen* Bewegung zu tun, sondern mit Teilchen, die wie Gasmoleküle auf geradliniger Bahn die Grenzen des Volumens durchstoßen. *v. Smoluchowski* findet dann für die Zeit $\tau = 0$ einen Grenzwert von $\mathfrak{P}$

$$\lim_{t=o} \mathfrak{P} = \frac{\omega}{V} \cdot \frac{ct}{\sqrt{6\pi}},$$

[1]) Loc. cit., S. 485.

wo ω die Grenzfläche des Volumens V ist. Und verwendet er diesen Ansatz bei der Ableitung der Formeln für die durchschnittliche Daseinsdauer und die durchschnittliche Wiederkehrzeit, so erhält er die Gleichungen

$$t_n = \frac{V}{\omega} \frac{\sqrt{6\pi}}{\mathfrak{c}(n+\nu)} \tag{11}$$

und

$$\vartheta_n = t_n \cdot \frac{1 - \mathfrak{W}(n)}{\mathfrak{W}(n)} = \frac{V}{\omega} \cdot \frac{\sqrt{6\pi}}{\mathfrak{c}(n+\nu)} \cdot \frac{1 - \mathfrak{W}(n)}{\mathfrak{W}(n)}. \tag{12}$$

Berechnet man auf Grund dieser Formeln das oben auf S. 487 angezogene Beispiel, so ergibt sich für ein $n = 17$ eine durchschnittliche Wiederkehrzeit von $\vartheta_n = 161$ Tagen, aber eine Daseinsdauer von nur $9 \cdot 10^{-7}$ Sekunden: also auch bei kontinuierlicher Beobachtung würde es nicht gelingen, die Wiederkehr einer so ungewöhnlichen Abweichung vom Durchschnittswert zu beobachten. Sind n und ν große Zahlen, so kann man einige Vernachlässigungen einführen, die zur Formel

$$\vartheta_n = \frac{V \cdot \pi}{\omega \cdot \mathfrak{c}} e^{\nu \frac{\delta^2}{2}} \sqrt{\frac{3}{\nu}} \tag{13}$$

führen, wo

$$\delta = \frac{n - \nu}{\nu}$$

wiederum der Abweichungsgrad ist und $\mathfrak{c}$ aus Gleichung (10) berechnet wird.

Sehr deutlich tritt in diesen Formeln hervor, was natürlich auch in den früheren für intermittierende Beobachtung geltenden enthalten war, daß die räumliche Ausdehnung des beobachteten Volumens von großem Einfluß darauf ist, ob die Wiederkehrzeit klein oder groß ist; dieser Einfluß des Volumens steckt sowohl im Verhältnis V/ω, wie in der Größe der Zahl ν. In Tab. 105 ist ein Beispiel für eine derartige Abhängigkeit nach Formel (13) berechnet. Es handelt sich um kugelförmige Räume vom Radius a in einer

Tabelle 105.

Abhängigkeit der Wiederkehrzeiten (bei ununterbrochener Beobachtung) von der Größe des Beobachtungsraumes.

a (in cm)	ϑ_n (in Sekunden)
$1 \cdot 10^{-5}$	$8{,}6 \cdot 10^{-6}$
$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$
$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$
$7{,}5 \cdot 10^{-5}$	4370 = 73 Min.
$10 \cdot 10^{-5}$	$1{,}3 \cdot 10^{16}$
$100 \cdot 10^{-5}$	$10^{10^{4{,}34}}$

Emulsion von kugelförmigen Gummigutteilchen von einem Radius $r = 0{,}367\ \mu$, wie sie bei Versuchen von *Perrin* auf S. 472 erwähnt wurden. In einem Raum vom Radius 0,0001 cm seien 10 000 Teilchen enthalten, und es wird die Wiederkehr für die Zahl n berechnet, die um 10% größer ist. Wie man sieht: bei kleinen Räumen ist eine derartige Schwankung häufig, Tab. 102 zeigt ja, daß bei kleinen Teilchenzahlen noch viel größere Schwankungen rasch aufeinander folgen. Mit wachsender Raumgröße werden bald Wiederkehrzeiten erreicht, die das Auftreten einer Schwankung von 10% überaus unwahrscheinlich machen. Im Gebiet mikroskopischer Räume sind diese Schwankungen zwar nicht mehr häufig, wohl aber treten sie noch innerhalb endlicher Beobachtungszeiten auf, so daß ihr Vorkommen grundsätzlich beobachtet werden konnte.

Diese Schwankungserscheinungen werfen ein neues Licht auf den zweiten Hauptsatz der Wärmelehre[1]) und bestätigen eindeutig den von *Boltzmann* vertretenen Standpunkt, daß der genannte Satz ein Grenzgesetz ist: Der Verlauf eines Vorganges unter Abnahme der freien Energie bzw. Zunahme der Entropie ist der wahrscheinlichste Verlauf, wenn man nicht das Verhalten der einzelnen Moleküle, sondern das einer sehr großen Anzahl ins Auge faßt. Bei einer kleinen Zahl von Molekülen in einem kleinen Raum können unaufhörlich Vorgänge auftreten, die im Widerspruch mit diesem Satz stehen. Man braucht nur etwa die Schwankungen emulgierter Teilchen in einem Felde zu betrachten, das sich in einer senkrechten Ebene befindet. Es werden dabei Teilchen in das Feld treten, die von unten kommend gegen die Schwerkraft ihre Bewegung ausführen. Sie leisten also Arbeit gegen die Schwere auf Kosten der Stöße von Flüssigkeitsmolekülen, die sich dabei abkühlen: die ruhende Wärme der Umgebung wird also hierbei in Arbeit verwandelt im Widerspruch mit dem genannten Satz. Es würde allerdings nicht möglich sein, diese Arbeit in einer Maschine auszunutzen, da sie ganz zufällig geschieht, und man sich keine mechanische Vorrichtung denken kann, die etwa immer ein gerade gehobenes Teilchen festhält und für einen Aufbau verwendet.

Ebenso steht es natürlich im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz, wenn sich bei einem durch Diffusion hervorgerufenen Gleichgewichtszustand, bei dem 1,55 Teilchen in einem bestimmten Raume vorhanden sind, von selbst 7 in dem betreffenden Raume ansammeln, wie bei der in Tab. 102 angeführten Versuchsreihe *Svedbergs*. In kleinen Räumen bei der Betrachtung einzelner Moleküle ist die Diffusion nicht streng

[1]) *v. Smoluchowski*, loc. cit., S. 485; ferner Bull. d. l'acad. d. Scienc. d. Cracov. 1915, S. 164; siehe auch *Svedberg*, Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 451 (1907).

irreversibel. Das Auftreten solcher Teilchenzahlen, die von der Durchschnittszahl des Gleichgewichts stark abweichen, ist, wie ja auf S. 487 erläutert wurde, nur unwahrscheinlich, und um so unwahrscheinlicher, je größer die Abweichung ist; mit anderen Worten: die Wiederkehrzeit ist groß, ja bei großen Abweichungen über jeden Begriff hinaus groß. *v. Smoluchowski*[1]) faßt dieses Verhalten in den Satz zusammen: Irreversibel oder reversibel erscheint ein Vorgang, wenn der Anfangszustand im Vergleich zur Beobachtungsdauer eine lange oder kurze Wiederkehrzeit hat.

Mir will scheinen, als ob die Wiederkehrzeit auch für biologische Erscheinungen sehr wichtig ist[2]). Bei den Lebensvorgängen hat man es allerdings nie und nirgends mit wahren Gleichgewichten zu tun, sondern stets mit zeitlich ablaufenden Vorgängen; aber in Grenzfällen verlaufen diese so langsam (etwa in einem ruhenden Keim), daß man den dort bestehenden stationären Zustand mit einem Gleichgewicht vergleichen darf. Es werden also die in einem solchen Gebilde herrschenden Konzentrationen gelöster Stoffe oder kolloider Teilchen auch Schwankungen unterliegen. Nun handelt es sich bei Zellen oder autonomen Zellabteilungen stets um Räume von mikroskopischer Größe, in denen ziemlich große Schwankungen bei noch denkbaren Wiederkehrzeiten (etwa Monaten, Jahren oder Jahrzehnten) und bei nicht zu kurzen Daseinsdauern auftreten können. Es erscheint mir möglich, daß die M u t a t i o n, die von so entscheidender Wichtigkeit für die Entwicklung der Art ist, auf solche großen Schwankungen zurückzuführen ist; sie könnte etwa eintreten, wenn die Befruchtung mit einer außergewöhnlich großen Schwankung in der Keimzelle von genügend langer Daseinsdauer zusammentrifft. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß man einmal das Auftreten von Mutationen auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung wird berechnen können, falls man den Mechanismus für das Auftreten einer solchen kennt; wahrscheinlicher ist, daß es gelingen wird, etwa aus der Prozentzahl auftretender Mutationen auf den wahrscheinlichen Mechanismus zu schließen.

Man muß allerdings voraussetzen, daß lebenswichtige Stoffe in winzigen Konzentrationen in einzelnen Zellen zur Wirkung kommen, sozusagen in abzählbaren Mengen; denn nur dann wären die Schwankungen groß genug. Ich halte es nun durchaus für wahrscheinlich, daß solche Stoffmengen bei biologischen Vorgängen wirksam sind. Es sei daran erinnert, welche äußerst kleinen Mengen von Geruchstoffen in Betracht gezogen werden müssen, um die Anziehung der Weibchen auf die Männchen bei manchen Insekten zu erklären; oder an die Stoffgemische, die als Erbgut durch den Samen übertragen werden.

---

[1]) Physik. Zeitschr. **17**, 568 (1916).

[2]) *Freundlich*, Die Naturwissenschaften **7**, 832 (1919).

Die kolloiddispersen Systeme.

Im nachfolgenden sollen die Eigenschaften und das Verhalten der kolloiddispersen Systeme besprochen werden. Die Erörterung vieler grobdisperser Gebilde läßt sich oft leicht an die der meist näher untersuchten kolloiddispersen anschließen. Der Form nach wäre es am übersichtlichsten, wenn man die Einteilung nach den Paaren von Formarten vornehmen würde, entsprechend dem Entwurf auf S. 4. Sachlich erweist sich dies aber als nicht zweckmäßig, da man weniger bekannte Gebilde, wie Nebel, Rauch und Schaum, zuerst zu besprechen hätte, obwohl man bei ihnen vieles voraussetzen muß, was erst an den kolloiden Lösungen erkannt wurde. Es sollen deswegen diese zuerst betrachtet werden, weil sie eben weitaus am eingehendsten erforscht worden sind, und zwar Sole wie Gele. An diese sollen sich dann Nebel, Rauch, Schaum und die dispersen Gebilde mit festem Dispersionsmittel anschließen.

A. Die kolloiden Lösungen; Sole und Gele.

I. Die Sole.

Die kolloiden Lösungen im weitesten Sinne enthalten eine Flüssigkeit als Dispersionsmittel und eine flüssige oder feste Phase in kolloiddisperser Verteilung als disperse Phase[1]). Diese Begriffsbestimmung ist unbestritten, soweit es sich um die kolloiden Lösungen im engeren Sinne, die Sole, handelt. Dies gilt aber nicht für die Gele. Früher glaubte man allgemein, bei ihnen sei das Dispersionsmittel amorph-fest, die disperse Phase flüssig. In einigen Fällen ist es aber so gut wie sicher geworden, daß auch bei ihnen das Dispersionsmittel flüssig ist. Erst an einer späteren Stelle (vgl. S. 907) kann dies erörtert werden. Jedenfalls sind aber Sole und Gele so eng miteinander verknüpft, daß sie notwendig in unmittelbarem Zusammenhang zu betrachten sind.

Die Sole von den wahren Lösungen zu unterscheiden, bietet in den Grenzfällen keine Schwierigkeit. Immer wieder verwendbar bleibt das von *Th. Graham*[2]) benutzte Merkmal, daß viele Membranen, wie Pergament, Kollodium u. a., halbdurchlässige Wände darstellen, durch die die kolloiddispersen Teilchen im Gegensatz zu den echt gelösten nicht hindurchtreten. In vielen Fällen gestattet das Ultramikroskop, die Teilchen unmittelbar zu erkennen. Strittig ist bisweilen (siehe S. 620), wieweit man für verdünnte, echte Lösungen geltende Beziehungen, etwa die Lehre vom chemischen Gleichgewicht und der Dissoziation, ohne Abänderung auf kolloide Lösungen übertragen darf. Aber daß ein durchaus stetiger Übergang von den wahren Lösungen zu den kolloiden vorhanden ist, wurde schon oben (vgl. S. 3) betont und wird später näher betrachtet werden (vgl. S. 731).

---

[1]) Über eine gewisse Zweideutigkeit des Begriffs »disperse Phase«, sobald man zu Solen übergeht, deren Teilchen sich in ihrer Größe von Molekülen wenig unterscheiden, und die man daher auch als einphasige Lösungen möchte ansehen können, siehe z. B. *Dabrowski* [Bull. Acad. d. scienc. d. Crac. 1912, S. 486]. *Büchner* [Kolloidzeitschr. **14**, 2 (1914)] u. a. möchten von diesem Standpunkt grundsätzlich auch mehrphasige Gebilde als homogen ansehen.

[2]) Loc. cit., S. 1.

Weit schwieriger ist die Frage nach einer übersichtlichen Einteilung der Sole selbst. Jedem Beobachter drängt sich der Unterschied auf, der etwa zwischen einem Arsentrisulfidsol und einer Gelatinelösung besteht. Das As_2S_3-Sol, das sich selbst bei ganz geringem As_2S_3-Gehalt äußerlich durch seine tiefgelbe Farbe so stark vom Wasser unterscheidet, unterscheidet sich kaum von ihm, was die Dichte, die Oberflächenspannung und namentlich die Zähigkeit anbetrifft. Es ist ziemlich unbeständig, schon kleine Elektrolytkonzentrationen — auch Salze, wie *NaCl*, *KCl* u. dgl., sind in Konzentrationen von 0,1 Mol und darunter wirksam — genügen, um das As_2S_3 in Flocken aus der Flüssigkeit abzuscheiden. Die Gelatinelösung dagegen, die äußerlich wenig vom Wasser verschieden ist, erweist sich schon bei kleinen Gelatinegehalten als viel zäher, Dichte und Oberflächenspannung sind auch deutlich geändert, die Beständigkeit, namentlich gegen anorganische Elektrolyte mit einwertigen Ionen, ist viel größer; will man mit Salzen, wie *NaCl*, *KCl* u. dgl., eine Abscheidung der dispersen Phase hervorrufen, so muß man schon sehr konzentrierte Lösungen verwenden.

Es ist nicht zu verkennen, daß alle möglichen Übergänge zwischen beiden Klassen bestehen, ja daß die Sole ein und desselben Stoffes unter Umständen je nach der Herstellungsart oder den Versuchsbedingungen zur einen oder anderen Gruppe gehören können. Aber in einer Mehrzahl von Fällen sind die beiden Urbilder deutlich ausgeprägt.

Wo. Ostwald[1]) schlug vor, zwei Gruppen von Solen, die Suspensionskolloide oder Suspensoide und die Emulsionskolloide oder Emulsoide zu unterscheiden: die Suspensoide mit einer festen dispersen Phase, die Emulsoide mit einer flüssigen. Man hat vielfach diese zwei Gruppen mit den eben erwähnten zwei natürlichen Klassen, wie sie durch das As_2S_3-Sol und das Gelatinesol gekennzeichnet worden sind, gleichgesetzt. Dies entsprach nicht der Absicht *Wo. Ostwalds*. Er glaubte wohl, und dies mit einem gewissen Recht, daß manche Sole, die zu der Gelatinegruppe gehören, eine zähflüssige disperse Phase haben, daß sie also zu den Emulsoiden rechnen, war sich aber durchaus klar, daß z. B. Emulsionen von Öltröpfchen oder Quecksilbersole, deren Teilchen sicher flüssig sind, ihren Eigenschaften nach zur Klasse des Arsentrisulfidsoles zählen. Da also die Formart der dispersen Phase fraglos nicht für die auffallenden natürlichen Unterschiede der Sole maßgebend ist, hat man die Wahl, entweder die Ausdrücke Suspensoide und Emulsoide nicht im ursprünglich gemeinten Sinne zu gebrauchen, sondern sie auf die beiden natürlichen Klassen zu über-

[1]) Loc. cit., S. 3; ferner Kolloidzeitschr. **11**, 230 (1912).

tragen, wie es vielfach geschieht, oder aber an ihrem ursprünglichen Sinn festzuhalten und dann die beiden natürlichen Klassen durch eine andere Bezeichnung zu unterscheiden. Mir scheint das letztere zweckmäßiger zu sein.

Nicht überzeugend ist mir die Einteilung in irreversible und reversible Sole oder in irresoluble und resoluble[1]). Ein Sol gehört zu den irresolublen (irreversiblen), wenn seine disperse Phase unter bestimmten Bedingungen eingetrocknet, etwa durch Eindunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, durch das Dispersionsmittel nicht wieder in kolloide Lösung gebracht wird, während es zu den resolublen (reversiblen) gehört, wenn diese Auflösung gelingt. Daß sich diese Einteilung nicht mit den beiden erwähnten natürlichen Klassen deckt, könnte man gelten lassen, wenn sie sonst sehr schlagend wäre. Aber es will mir willkürlich erscheinen, ein so einseitiges Merkmal wie das Verhalten eines Soles beim Eintrocknen unter bestimmten Versuchsbedingungen als Kennzeichen zu wählen. Denn man muß dieses Merkmal recht einseitig fassen, weil es sonst nicht zureicht. Kleine Unterschiede in einem Gehalt an Fremdstoffen können viel ausmachen, ob sich die eingetrocknete disperse Phase wieder löst oder nicht; es kommt auf die Geschwindigkeit des Eindunstens an, u. a. m.[2]). Weicht man nur etwas weiter vom vorgeschriebenen Kennzeichen ab, so kann ein und dasselbe Sol je nach der Behandlung als irresolubel oder resolubel erscheinen: Die mit KCl koagulierten Flocken des Vanadinpentoxydsols kann man durch Auswaschen mit Wasser leicht wieder peptisieren, d. h. kolloid in Lösung bringen, die mit $AlCl_3$ koagulierten nicht.

Zweckmäßiger ist die Unterscheidung von lyophoben und lyophilen Solen oder, da es sich doch meist wesentlich um wäßrige kolloide Lösungen handelt, in hydrophobe und hydrophile Sole[3]). Die Stoffe, wie Gelatine, Eiweiß u. a. m., haben eine starke Verwandtschaft zum Wasser. Sie quellen mit ihm auf, werden hydratisiert. Es ist also wahrscheinlich, daß die disperse Phase ihrer Sole aus einer amorph-festen wäßrigen Lösung dieser Stoffe besteht; sie sind auch sicher im Sinne der Benetzungsversuche auf S. 215 hydrophil. Umgekehrt sind die Teilchen in den Solen der Metalle, Sulfide u. a. m. wenig hydratisiert und auch im Sinne jener Benetzungsversuche hydrophob. Aber auch diese Einteilung behält etwas Künstliches. Die Sole der Hydroxyde des Eisens, Aluminiums u. a. m.

[1]) *Zsigmondy*, Kolloidchemie. Leipzig 1912. S. 3; ferner Kolloidzeitschr. **13**, 109 u. folg. (1913).

[2]) Siehe *Wo. Ostwald*, Kolloidzeitschr. **11**, 236 (1912).

[3]) *Perrin*, Journ. d. Chim. Phys. **3**, 84 (1905).

entsprechen in ihren Beständigkeitsbedingungen, ihrer leichten Koagulierbarkeit durch kleine Elektrolytkonzentrationen völlig den Solen der As_2S_3-Solklasse. Ihre Teilchen sind aber sicher wasserreich und wohl auch im Sinne jener Benetzungsversuche hydrophil. Es bleibt gezwungen, diese Sole hydrophob zu nennen, wenn man dies auch damit entschuldigen kann, daß sie in vielen Hinsichten, z. B. in ihrer Zähigkeit, einen Übergang zwischen hydrophoben und hydrophilen Solen bilden.

Eine recht natürliche Bezeichnung wäre elektrokratische Sole für die Sole der As_2S_3-Solklasse, und nicht elektrokratische Sole für die der Gelatine, des Eiweißes usw. Denn das ist fraglos das Gemeinsame der Sole, die zur Sulfidklasse gehören, daß sie alle durch Elektrolyte in kleinen Konzentrationen koaguliert werden, und daß dies weitgehend mit den elektrischen Eigenschaften der Kolloidteilchen zusammenhängt, während bei den Solen der Gelatineklasse die elektrischen Eigenschaften der Teilchen stark zurücktreten, die Beständigkeit gegen Elektrolyte auffallend ist. Allerdings wäre es schwierig, diese Einteilung auf nichtwäßrige Sole anzuwenden, da man über ihre Beständigkeit zurzeit so wenig weiß. Sonst wäre gegen die neue Bezeichnung nur einzuwenden, daß sie eben neu und die Kolloidchemie schon sowieso mit Fachworten überladen ist. Ich werde im folgenden deshalb wesentlich doch die Ausdrücke lyophobe und lyophile bzw. hydrophobe und hydrophile Sole benutzen und dadurch die beiden erwähnten natürlichen Klassen unterscheiden. Werden die Ausdrücke Suspensoide und Emulsoide gebraucht, so soll dies im eigentlichen Sinne mit Bezug auf die Formart der dispersen Phase geschehen, nicht gleichbedeutend mit den Bezeichnungen lyophob und lyophil.

Zu den lyophoben Solen gehören die Sole vieler Elemente, wie des Selens, Tellurs, der Metalle, die vieler Oxyde und Hydroxyde, der Sulfide u. a. m. Dies gilt nur, wie später (S. 815) zu erörtern sein wird, wenn sie keine sogenannten Schutzkolloide in größerer Menge enthalten. Zu den lyophilen Solen gehören die der Kieselsäure, Zinnsäure, der Eiweißstoffe, Gelatine, Stärke u. a. m. Bei manchen Solen, wie z. B. denen des Schwefels, kommt es auf das Herstellungsverfahren an, ob das Sol mehr hydrophob oder hydrophil ist. Die bestuntersuchten Schwefelsole scheinen mehr hydrophil zu sein und sollen später (vgl. S. 844) besprochen werden.

Es ist stets wichtig zu bedenken, daß man bei kolloiden Lösungen nicht mit dem Grade der Reinheit rechnen kann, wie man sie für eine wahre Lösung eines kristallinen Stoffes kennt. Dies ist (vgl. S. 688) einmal durch die Art der Herstellung bedingt, dann durch die beschränkte Möglichkeit einer Reinigung und in vielen Fällen dadurch, daß gewisse Fremdstoffe für die Beständigkeit des Sols erforderlich sind. Für die bisher besproche-

nen Erscheinungen, bei denen Sole in Betracht kamen, wie die *Brownsche* Bewegung, ist diese Tatsache ohne Belang, da ja dieser Vorgang unmittelbar durch Fremdstoffe nicht beeinflußt wird. Bei anderen Eigenschaften ist aber dieser Umstand stark zu berücksichtigen.

a) Die lyophoben Sole.

Es ist die Aufgabe dieser Darstellung, möglichst die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Kolloidchemie herauszuschälen. Man gewinnt aber ein zu einseitiges Bild, wenn man nur diesen einen Querschnitt durch die Erscheinungen führt, weil die chemischen Eigentümlichkeiten des Dispersionsmittels und der dispersen Phase von Fall zu Fall zu wichtig sind. Daher werden nach der allgemeinen Betrachtung in einem besonderen Teil die wichtigsten Sole oder Gruppen von Solen einzeln erörtert werden.

1. Allgemeiner Teil.

Dichte, Lichtbrechung, Oberflächenspannung, Kompressibilität und verwandte Eigenschaften lyophober Sole.

Wie schon bemerkt, sind Sole mit Wasser als Dispersionsmittel in so überwiegendem Maße untersucht worden, daß sich fast alle wesentlichen Erfahrungen auf sie beziehen. Es handelt sich also, wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, immer um wäßrige Sole.

Die Menge disperser Phase, die hydrophobe Sole enthalten, ist meist klein. Das konzentrierteste As_2S_3-Sol, das *Kruyt* und *van der Spek*[1]) darstellten, enthielt etwa 75 g As_2S_3 im Kilogramm des Sols, das konzentrierteste Fe_2O_3-Sol (*Geffcken*[2])) 35 g im Liter, das konzentrierteste Au-Sol (*Zsigmondy*[3])) 1,2 g im Liter; bei den Metallsolen liegt der Gehalt meist in der Gegend von 0,1%, bei den Hydroxyd- und Sulfidsolen von 1—5%. Das sind überaus kleinmolare Konzentrationen; denn rechnet man z. B. für die As_2S_3-Teilchen, die man unbedenklich als kugelförmig ansehen darf, mit einem Radius von 50 $\mu\mu$, wie er nicht selten sein dürfte, so ergibt sich ein Molargewicht gleich $8{,}6 \cdot 10^8$, mithin für das erwähnte Sol von 75 g im Kilo Sol eine molare Konzentration von etwa 0,042 Mikromol (= Millionstel Mol).

Da ferner bei den hydrophoben Solen nur verhältnismäßig wenig Wasser von der dispersen Phase in Beschlag genommen wird, so ist es verständlich

[1]) Kolloidzeitschr. **25**, 1 (1919).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 299 (1904).
[3]) Lieb. Ann. **301**, 33 (1898).

und notwendig, daß sich viele Eigenschaften nur wenig ändern und sich demgemäß recht genau durch eine lineare Gleichung darstellen lassen.

So läßt sich das spezifische Volum bis zur fünften oder sechsten Dezimalstelle genau durch eine Formel

$$v_S = (1 - x)v_M + xv_D \qquad (1)$$

wiedergeben; hier ist v_S das spezifische Volum des Sols, v_M das des Wassers, v_D das der dispersen Phase und x die Konzentration der dispersen Phase in Gewichtsteilen auf Gewichtsteile Sol. Es geht dies aus Messungen von *Wintgen*[1]) an Eisenhydroxyd-, Arsentrisulfid- und Antimontrisulfidsolen hervor, wie auch aus älteren Angaben von *Linder* und *Picton*[2]) und *Dumanski*[3]). v_M erweist sich als innerhalb der Fehlergrenzen dem Werte des reinen Wassers gleich. Das spezifische Volum der dispersen Phase ist aber meist kleiner als der sonst gewonnene Wert für den betreffenden amorphen Stoff. Die Dichte ist also größer als die unmittelbar beobachtete. *Wintgen* möchte dies darauf zurückführen, daß der Oberflächendruck, der ja (siehe S. 12) gleich $2 \cdot \frac{\sigma}{r}$ ist, bei so kleinen Teilchen eine Kompression bedingt. Mit Recht macht aber *Kruyt*[4]) darauf aufmerksam, daß der wahrscheinliche Wert der Grenzflächenspannung σ zu klein ist, um eine Kompression von mehr als einigen Promille zu bedingen. Wahrscheinlich ist der Mangel an Übereinstimmung darauf zurückzuführen, daß die Dichte der in Frage kommenden amorphen Stoffe nur ungenau bekannt ist.

Ganz ähnlich steht es mit der Lichtbrechung. Beeinflussen sich Dispersionsmittel und disperse Phase nicht, so kann man mit *Wintgen*[5]) annehmen, daß die Zeit, die das Licht braucht, um eine bestimmte Strecke im Sol zu durcheilen, gleich der Summe der Zeiten ist, die es zum Durcheilen von Dispersionsmittel und disperser Phase braucht. Es ergibt sich eine Gleichung

$$n_S v_S = k_1(1 - x) n_M v_M + k_2 x n_D v_D . \qquad (2)$$

In dieser sind n_S, n_M und n_D die Brechungskoeffizienten von Sol, Dispersionsmittel und disperser Phase, v_S, v_M und v_D die entsprechenden spezifischen Volume, x die Konzentration von Gewichtsteilen disperser Phase auf Gewichtsteile Sol, k_1 und k_2 Konstanten. Außer k_1 und k_2 sind noch n_M, n_D, v_M und v_D konstant; n_D ist noch meist unbekannt, so daß

[1]) Kolloidchem. Beiheft. **7**, 266 (1915).

[2]) Journ. Chem. Soc. **67**, 71 (1895).

[3]) *Dumanski, Zabolinski* u. *Ewsejew*, Kolloidzeitschr. **12**, 9 u. folg. (1913); **13**, 222 (1913).

[4]) Kolloidzeitschr. **20**, 239 (1917).

[5]) Loc. cit. unter [1]); ferner auch *Wiegner*, Kolloidzeitschr. **20**, 7 (1917).

man in der Regel die Gleichung $n_S v_S = K_1 (1 - x) + K_2 x$ prüfen wird. Nach Messungen von *Wintgen* bewährt sich diese Formel bei den gleichen Solen, bei denen er die Dichte untersucht hat, mit großer Genauigkeit.

Die Oberflächenspannung (gegen Luft) ist bei den hydrophoben Solen von der des Wassers nicht merklich verschieden (weniger als 1%). Dies geht aus Messungen von *Zlobicki*[1]) (Silber-, Gold- und Platinsole), *Linder* und *Picton*[2]) (As_2S_3-Sol von 20 g im Liter, Fe_2O_3-Sol von 27,2 g im Liter) und *Freundlich* und *Leonhardt*[3]) (V_2O_5-Sole) hervor. Aus diesem Verhalten folgt, wie später (S. 1091) näher erörtert wird, daß sich auf hydrophoben Solen keine festen Häutchen bilden und sie deshalb auch nicht schäumen.

Die Grenzflächenspannung gegen andere Flüssigkeiten ist, soweit ich sehe, noch nicht gemessen worden. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß etwas anderes gilt, als für die Oberflächenspannung.

Ebenso steht es mit der Kompressibilität, die ja der Oberflächenspannung antibat ist (vgl. S. 107). Es wird wohl die Kompressibilität der dispersen Phase additiv zu der des Dispersionsmittels hinzutreten, nur wird ihr Einfluß in Anbetracht der geringen molaren Konzentrationen gering sein.

Sofern die disperse Phase das Dispersionsmittel durch Beschlagnahme von Wassermolekülen nicht merklich verändert und Gase selbst nicht erheblich auflöst oder adsorbiert, wird die Lösefähigkeit eines Sols für ein Gas von der des reinen Wassers nicht verschieden sein. Auch dies trifft weitgehend zu: die Löslichkeit von Sauerstoff und Stickoxydul in Fe_2O_3-Solen, von Kohlensäure in As_2S_3-Solen (*Geffcken*[4])) war die gleiche wie die dieser Gase in reinem Wasser. Es treten aber bei hydrophoben Solen, die den Übergang zu hydrophilen bilden, wie beim Fe_2O_3-Sol, bemerkenswerte Abweichungen von diesem Verhalten auf. So fand *Geffcken*, daß Kohlensäure in einem Fe_2O_3-Sol (35 g Fe_2O_3 im Liter) viel reichlicher gelöst wird als in reinem Wasser; die Löslichkeit bei 25° betrug 0,928, während die im reinen Wasser 0,8255 war.

Diese Angaben haben *Findlay* und seine Mitarbeiter[5]) bestätigt. In

[1]) Bull. d. l'Acad. d. Cracov. 1906, S. 488.

[2]) Journ. Chem. Soc. **87**, 1924 (1905).

[3]) Kolloidchem. Beiheft. **7**, 206 (1915).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 297 (1904).

[5]) *Findlay* u. *Harby*, Kolloidzeitschr. **3**, 169 (1908); *Findlay* u. *Creighton*, Journ. Chem. Soc. **97**, 536 (1910); *Findlay* u. *Shen*, ebendort **101**, 1459 (1912); *Findlay* u. *Th. Williams*, ebendort **103**, 636 (1913); *Findlay* u. *G. King*, ebendort **103**, 1170 (1913); *Findlay* u. *Howell*, ebendort **105**, 291 (1914).

As_2S_3-Solen war auch die Löslichkeit des N_2O der in Wasser gleich; dagegen wurde es in Fe_2O_3-Solen etwas schwächer aufgenommen als in Wasser, während Kohlensäure viel stärker gelöst wird. Dabei ist merkwürdig, daß die Löslichkeit nicht dem *Henryschen* Gesetz gehorcht. Sie wächst vielmehr erheblich mit sinkendem Gasdruck, z. B. bei einem Sol, das 4,7 g Fe_2O_3 im Liter enthielt, von 0,904 bei 74 cm Quecksilber auf 1,044 bei 25 cm Quecksilber. Das stark spezifische Verhalten des CO_2 deutet darauf hin, daß es sich um eine chemische Wechselwirkung unter Beteiligung der Hauptvalenzen handelt. Nach *Luther* und *Krsnjavi*[1]) handelt es sich wahrscheinlich darum, daß CO_2 und Fe_2O_3 ein komplexes Anion bilden, das auch entsteht, wenn man Fe_2O_3 in Bikarbonatlösungen löst. Da die Salze dieses Anions voraussichtlich durch tierische Membrane hindurchdiffundieren, so wäre es möglich, daß aus einem CO_2-reichen Fe_2O_3-Sol Eisenverbindungen herausdiffundieren, während dies bei dem reinen Sol nicht der Fall wäre. Natürlich wäre es auch möglich, daß das komplexe Salz an den Kolloidteilchen adsorbiert bleibt.

Bei groben Suspensionen von Quarz und Kohle fanden *Findlay* und *Creighton*[2]) sowohl bei CO_2 wie bei NO_2 eine größere Löslichkeit als in Wasser; die Aufnahme ließ sich namentlich bei der Kohle gut durch die Adsorptionsisotherme wiedergeben, so daß die Erscheinung als Adsorption eines Gases an den suspendierten Teilchen zu deuten ist.

Übrigens werden grobe Emulsionen und Suspensionen auch bezüglich der anderen Eigenschaften durchaus den lyophoben Solen gleichen: Dichte und Lichtbrechung werden sich additiv ausdrücken lassen, Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung usw. werden von der des Suspensionsmittels nicht merklich verschieden sein. So konnte *Perrin*[3]) die Dichte der Gummigutt- und Mastixemulsionen bestimmen unter der Annahme, daß er unlösliche Teilchen in einer Flüssigkeit hätte.

Die in diesem Abschnitt besprochenen Sole lassen sich im allgemeinen so weit rein darstellen, daß die Beobachtungen kaum durch Fremdstoffe gefälscht sind. In einigen Fällen, bei der Oberflächenspannung und der Gaslöslichkeit, müßten sie sich ja auch, wenn in größerer Menge vorhanden, darin äußern, daß sie die betreffende Eigenschaft verändern oder sie im entgegengesetzten Sinne beeinflussen. Allerdings besteht hier die Möglichkeit, daß sie in kleineren Mengen von den Kolloidteilchen so gut wie vollständig adsorbiert werden, so daß ein etwaiger Einfluß nicht zutage treten könnte. Man kann, wie später in anderen Beispielen noch näher

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **46**, 171 (1905).
[2]) Loc. cit., S. 500.
[3]) Loc. cit., S. 470.

besprochen werden wird (vgl. S. 853), geradezu die Adsorption eines Fremdstoffes dadurch nachweisen, daß er bei Gegenwart der Kolloidteilchen nicht die Erhöhung oder Erniedrigung der Oberflächenspannung bewirkt, die er in reiner Lösung hervorrufen würde.

Die Zähigkeit lyophober Sole.

Für die Zähigkeit einer Flüssigkeit, in der kugelförmige Teilchen in kleiner Zahl suspendiert sind, hat *Einstein*[1]) eine Beziehung abgeleitet, bei der der Einfluß dieser Kugeln auf die Scherung der Flüssigkeit in Rechnung gesetzt wird. Es ergab sich eine Formel

$$\eta_S = \eta_M (1 + 2{,}5\,\varphi)\,. \qquad (1)$$

Hier ist η_S die Zähigkeit der Suspension, η_M die der reinen Flüssigkeit, φ das Volumen der Teilchen in der Volumeneinheit der Suspension. Das Auffallende an dieser Gleichung ist, daß nach ihr der Dispersitätsgrad der dispersen Phase keinen Einfluß ausübt; ist das Volumen φ das gleiche, so kommt es nicht darauf an, ob es auf eine kleine oder große Zahl von Teilchen entfällt. Allerdings gilt diese Gleichung nur für Grenzfälle; sie setzt voraus, daß die Teilchen starr und streng kugelförmig sind, und daß ihr Volumen nur einen kleinen Bruchteil der Volumeneinheit ausmacht.

Zurzeit läßt sich noch schwer beurteilen, wieweit sich diese Beziehung auf Suspensionen und lyophobe Sole anwenden läßt. Ist auch die Zähigkeit kolloider Lösungen oft gemessen worden, so geschah dies meist an lyophilen Solen (vgl. S. 741). Auch das von *Odén*[2]) untersuchte Schwefelsol ist eher dieser Gruppe zuzuzählen. Fe_2O_3-[3]) und Al_2O_3-[4])Sole sind zwar weitgehend elektrokratisch, aber stehen gerade bezüglich ihrer Zähigkeit den hydrophilen Solen nahe. Für die Prüfung der *Einsteinschen* Formel versagen die an ihnen ausgeführten Messungen der Zähigkeit, da der Wassergehalt der Kolloidteilchen groß ist und man ihn nicht kennt, so daß sich bezüglich des Wertes von φ nichts angeben läßt. Aus ihrem Verhalten scheint allerdings hervorzugehen, daß unabhängig davon, ob die *Einsteinsche* Formel gilt oder nicht gilt, der Wassergehalt der Teilchen und

[1]) Ann. d. Physik (4), **19**, 289 (1906); siehe namentlich auch *Bancelin*, Compt. rend. **152**, 1582 (1911); *Einstein*, Kolloidzeitschr. **27**, 137 (1920). Ursprünglich hatte *Einstein* irrtümlich statt des Zahlenfaktors 2,5 einen gleich 1 angegeben.

[2]) Der kolloide Schwefel. Nov. Act. reg. soc. scient. Upsal., Ser. IV, **3**, Nr. 4, S. 85 u. folg. (1913).

[3]) *Du Pré Denning*, Über die Viskosität und die magnetische Doppelbrechung des kolloidalen Eisenoxydhydrates. Dissertation Heidelberg 1904.

[4]) *Gann*, Kolloidchem. Beiheft. **8**, 63 (1916).

das so bedingte »wirksame Volum« für die Zähigkeit der Sole von großem Einfluß sei, und zwar im allgemeinen in dem Sinne, daß mit wachsendem Wassergehalt die Zähigkeit zunimmt[1]). Auch bei den von *Woudstra*[2]) bezüglich der Zähigkeit untersuchten Silbersolen — sie waren nach dem Verfahren von *F. Wöhler*[3]) und *Muthmann*[4]) bereitet (vgl. S. 698) — läßt sich φ nicht sicher angeben, da die Silberteilchen einen gewissen Anteil von Fremdstoffen organischer Natur von der Herstellung her enthalten[5]).

In allen diesen Fällen wächst die innere Reibung im Gebiet kleiner Konzentrationen geradlinig mit dem Gehalt an disperser Phase an. Das gleiche gilt von Messungen von *Bancelin*[6]) an Mastix- und Gummiguttemulsionen. Der Koeffizient ist im letztgenannten Fall dem von *Einstein* berechneten ziemlich nahe, aber doch deutlich größer, 2,9 statt 2,5. Die Versuche von *Bingham* und *Durham*[7]) an Suspensionen von Kaolin, Graphit u. a. lassen sich auch mit Hilfe der *Einsteinschen* Formel insofern wiedergeben, als ein lineares Verhalten zu erkennen ist; die Zahlenkoeffizienten entsprechen jedoch nicht der Theorie.

Der geradlinige Anstieg ist bei diesen Solen, auch bei den von *Bancelin* untersuchten Emulsionen, auf kleine Konzentrationen beschränkt. Bei größeren wird die Zähigkeit-Konzentrationskurve gegen die Konzentrationsachse ausgesprochen konvex.

Die Abweichungen von der *Einsteinschen* Formel beruhen wohl einfach darauf, daß ihre obenerwähnten Voraussetzungen bei den untersuchten Solen und Emulsionen nicht erfüllt sind. Außer den genannten Bedingungen kommt noch hinzu, daß in der Regel die Ladung der Kolloidteilchen die Zähigkeit der Sole beeinflußt. Wie gleich näher zu erörtern sein wird, sind die Sole, so wie wir sie meist kennen, nicht im Gleichgewicht, sondern viel gleichförmiger, als es diesem entspricht, weil die Teilchen so langsam fallen, unter Umständen im Jahre nur wenige Zentimeter. Nun erzeugt aber das Fallen von Teilchen in einer Flüssigkeit einen kataphoretischen Strom (vgl. S. 336), und dieser bedingt, daß die Reibung größer

---

[1]) *v. Smoluchowski*, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 157 u. folg. (1918).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 619 (1908).

[3]) Lieb. Ann. **30**, 1 (1839).

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 983 (1887).

[5]) Die nach *Bredig* hergestellten Metallsole sind so verdünnt, daß sich ihre Zähigkeit nicht von der des Wassers unterscheidet [*Mißka*, Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. in Wien **120**, IIa, 1173 (1911)].

[6]) Loc. cit., S. 502.

[7]) Amer. Chem. Journ. **46**, 278 (1911).

wird; denn die potentielle Energie der fallenden Teilchen liefert durch Reibung nicht bloß die sonst auftretende Reibungswärme, sondern auch die *Joulesche* Wärme, die durch den elektrischen Strom verursacht wird. Schon *Hardy*[1]) hat diesen Umstand berücksichtigt und glaubt, ihn vor allem für die Beständigkeit der Sole verantwortlich machen zu können. *v. Smoluchowski*[2]) hat dann den Einfluß zahlenmäßig ausgewertet und gezeigt, daß er zwar die Beständigkeit erhöht, daß aber das Fallen an sich schon sehr langsam erfolgt; es genügt allein im wesentlichen zum Verständnis des Verhaltens der Sole. Die erweiterte *Einsteinsche* Formel, die diesen elektrischen Einfluß mit berücksichtigt, lautet

$$\eta_S = \eta_M \left\{ 1 + 2{,}5\,\varphi \left[1 + \frac{1}{\lambda\,\eta_M\,r^2} \left(\frac{D\zeta}{2\pi} \right)^2 \right] \right\}. \qquad (2)$$

Hier ist λ die spezifische Leitfähigkeit, r der Radius der Teilchen, D die Dielektrizitätskonstante, ζ der elektrokinetische Potentialsprung. Der Einfluß des kataphoretischen Stromes macht sich danach besonders stark geltend, wenn die Ladung der Teilchen groß ist, die Leitfähigkeit — und damit der Gehalt an Fremdelektrolyten — klein und auch der Radius möglichst klein. Er kann aber schon bei einem $r = 150\ \mu\mu$ recht erheblich werden; der Faktor des φ in der *Einsteinschen* Formel wird in diesem Falle 5 statt 2,5, wenn $\frac{1}{\lambda} = 10^6$ Ohm auf den ccm und $\zeta = 0{,}038$ angenommen werden.

Es fehlt offenbar noch an einer sorgfältigen Untersuchung der inneren Reibung eindeutig lyophober Sole und Suspensionen. Hierbei wäre es wichtig, ein anderes Verfahren anzuwenden, als das der Ausflußgeschwindigkeit durch kapillare Röhren, das bisher fast ausschließlich benutzt worden ist. Bei den lyophilen Solen wird noch weiter zu besprechen sein (vgl. S. 741), weshalb dies Verfahren keine eindeutigen Ergebnisse liefern kann. Sind auch die Bedenken, die sich dort erheben lassen, bei den lyophoben Solen weniger schwerwiegend, so kommen bei diesen wieder andere in Frage; so ist z. B. Voraussetzung für die richtige Messung, daß der Durchmesser der suspendierten Teilchen viel kleiner ist als der Radius der Kapillaren, eine Voraussetzung, die bei gröberen Emulsionen nicht ohne weiteres erfüllt ist. Auch hier ist das Verfahren von *Couette*, das später (vgl. S. 744) näher beschrieben wird, besonders empfehlenswert.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 398—399 (1900).
[2]) Kolloidzeitschr. **18**, 194 (1916).

Brownsche Bewegung und Diffusion der lyophoben Sole.

Die Betrachtungen auf S. 466 über die *Brownsche* Bewegung gelten ohne weiteres für die lyophoben Sole. Wie dort schon erörtert, wurden manche der wichtigsten Erscheinungen gerade auch an kolloiden Lösungen, namentlich an Goldsolen, verfolgt. Die Bewegung der Teilchen vieler dieser Sole, so der Metallsole, der Sulfidsole, des Selensols u. a., ist unter dem Ultramikroskop bekanntlich sehr lebhaft und schön, so lebhaft, daß die Messung der Verschiebung, wie sie *Perrin* bei den Gummigutt- und Mastixemulsionen ausführte, erschwert ist. Wohl gelang es *Siedentopf*[1]), diese Bewegung unmittelbar zu photographieren; aber er mußte dabei eine Anordnung verwenden, bei der die Wände des Versuchstroges nur wenige μ voneinander entfernt waren, so daß man mit ihrem Einfluß rechnen mußte. *Svedberg* und *Inouye*[2]) haben einen anderen Kunstgriff benutzt: Durch eine geeignete optische Vorrichtung konnte man das Bild eines Teilchens, das man im Gesichtsfeld des Ultramikroskops sah, in seiner Projektion auf die Zeichenfläche mit einem feinen Lichtring umgeben; dieser Lichtring konnte von dem Beobachter mit der einen Hand hin und her bewegt werden, so daß das Teilchen stets von dem Lichtring umschlossen blieb und man, wie bei den *Perrinschen* Versuchen, seine Bewegung längere Zeit verfolgte. Die Spur des Lichtringes wurde auf einem fortlaufenden lichtempfindlichen Band photographisch festgehalten. Aus den so erhaltenen Punktreihen ließ sich die horizontale Verschiebung der Teilchen ausmessen. Die allgemeine *Loschmidtsche* Zahl N berechnete sich aus diesen Messungen entsprechend Gleichung (9), S. 479 zu $62 \cdot 10^{22}$.

Westgren[3]) hat mit Gold- und Selensolen die Verteilung nach der hypsometrischen Formel und die Diffusion gemessen und das Volumen der Teilchen auf Grund der Fallgeschwindigkeit nach der *Stokesschen* Formel bestimmt. Die Diffusion wurde ultramikroskopisch verfolgt: Durch Zentrifugieren wurden sämtliche Teilchen auf die Piceinwand des Beobachtungstroges aufgeschleudert, und es wurde nun verfolgt, wie sie von dieser Wand fortdiffundierten; die Verteilung der Teilchen mit der Höhe nach einer gewissen Zeit erlaubte die Berechnung der Diffusionskonstanten. Um die Fallgeschwindigkeit zu erhalten, wurde der Beobachtungstrog mit den an seinem Boden auszentrifugierten Teilchen mit dem Boden

---

[1]) Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie **26**, 391 (1909); Physik. Zeitschr. **10**, 778 (1909).

[2]) *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle, S. 123 u. folg. u. Kolloidzeitschr. **7**, 1 (1910).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 63 (1914).

nach oben am Objekttisch befestigt und mit seitlich umgelegtem Mikroskop das Herabsinken der Teilchen vom Boden aus verfolgt. Diese Messungen ergaben ein $N = 60{,}6 \cdot 10^{22}$. Aus späteren, besonders sorgfältigen Versuchen mit Goldsolen, bei denen sich das Volumen der Teilchen zwischen 1,445 und $11{,}70 \cdot 10^{-16}$ ccm bewegte, folgte ein $N = 60{,}5 \cdot 10^{22}$.

Auch auf makroskopischem Wege ist die Diffusionskonstante der Teilchen eines Goldsols von *Svedberg*[1]) bestimmt worden. Er benutzte dazu das Verfahren von *Scheffer*[2]) und *Arrhenius*[3]), bei dem das Sol in darüber befindliches reines Wasser hineindiffundierte; nach einer gegebenen Zeit wurde der Gehalt in Schichten verschiedener Höhe spektrokolorimetrisch gemessen. Es ergab sich bei 13,62° für Teilchen vom Radius 1,33 $\mu\mu$ eine Diffusionskonstante in absoluten Einheiten von $1{,}35 \cdot 10^{-6}$. Aus der *Einsteinschen* Gleichung (siehe Gleichung [8], S. 479) berechnete sich $N = 58 \cdot 10^{22}$.

Eine größere Menge eines gleichmäßig durchmischten Soles, das Teilchen mit einem Radius über 10 $\mu\mu$ enthält, befindet sich im allgemeinen nicht im Gleichgewicht. Die Sedimentation würde fordern, daß schon in einer Höhe von 10 cm die Konzentration nur $^1/_{10}$ von der am Boden des Gefäßes ist (für Teilchen von einem Radius = 10 $\mu\mu$ berechnet). Anderseits ist aber bei Gültigkeit der *Stokesschen* Formel die Fallgeschwindigkeit so kleiner Teilchen derartig gering, nur 0,4 $\mu\mu$ in der Sekunde, daß 10 cm erst in etwa 7 Jahren zurückgelegt werden. Es würden also Jahre vergehen, bis sich das Sedimentationsgleichgewicht eingestellt hat. Meist bringen andere Störungen — Koagulation durch Fremdstoffe von den Gefäßwänden oder auch chemische Veränderungen der Kolloidteilchen selbst — es dahin, daß sich dieses Gleichgewicht gar nicht einstellen kann. Wegen dieser Störungen ist es schwer zu entscheiden, ob die unverkennbare Schichtung und Aufhellung der oberen Flüssigkeitsgebiete, die an ruhigen Orten aufgehobene Arsentrisulfidsole im Laufe von Monaten oder Jahren zeigen, auf einer Einstellung des Sedimentationsgleichgewichts oder auf einer Koagulation und Vergröberung der ursprünglichen Teilchen beruht.

Die chemische Natur der Kolloidteilchen lyophober Sole.

Bei den bisher betrachteten Erscheinungen konnte der Einfluß der in den Solen neben den Kolloidteilchen enthaltenen Fremdstoffe meist un-

[1]) Die Existenz der Moleküle, S. 78 u. folg.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 390 (1888).
[3]) Ebendort **10**, 51 (1892).

bedenklich vernachlässigt werden. Dies gilt auch von der *Brownschen* Bewegung und der Diffusion, bei denen man unmittelbar die Kolloidteilchen bzw. die Veränderung ihrer Konzentration verfolgt. Aber schon bei dem eng mit der Diffusion zusammenhängenden osmotischen Druck und den Vorgängen, die er verursacht, ist der Einfluß der im Sol enthaltenen Fremdstoffe entscheidend. Es ist deshalb zweckmäßig, vorher die chemische Natur der Kolloidteilchen und ihre Beziehungen zu gelösten Fremdstoffen zu erörtern.

Wenn man von einem Goldsol spricht, so darf man keineswegs glauben, es enthalte nur Goldteilchen und unverändertes Wasser; es sind vielmehr stets in größerer oder kleinerer Menge Fremdstoffe vorhanden, die nicht nur zufällig das Sol verunreinigen, sondern so gut wie sicher für seine Beständigkeit notwendig sind. Selbst wenn chemische Reaktionen so wenig wahrscheinlich sind, wie beim Golde, sind die Bedingungen für eine Adsorption stets die denkbar günstigsten. Die meisten lyophoben Sole werden ja in der Weise gewonnen, daß sich eine schwer lösliche Phase bei der Wechselwirkung löslicher Stoffe bildet. Es wurde schon auf S. 464 erörtert, in wie hohem Maße ein frisch entstandener, feinverteilter Stoff Fremdstoffe zu adsorbieren vermag, während er nicht dazu imstande ist, wenn man ihn im grobkristallinen Zustand fein zerpulvert. Dann ist bei der Kleinheit der entstehenden Goldteilchen die neugebildete Grenzfläche sehr groß — bei Goldteilchen von 25 $\mu\mu$ Radius würden 6 qm Grenzfläche entwickelt, wenn das Sol 1 g im Liter enthält. Daher kann sowohl von den gelösten Anfangsstoffen wie von den gelösten Endprodukten etwas adsorbiert werden.

Hier soll ein neuer Begriff eingeführt werden. Der Begriff Kolloidteilchen kennzeichnet das einzelne Teilchen der dispersen Phase nach seinem osmotischen, elektrokinetischen und optischen Verhalten, also vor allem bezüglich seiner *Brownschen* Bewegung, seiner Kataphorese und unter dem Ultramikroskop. Der weitere Begriff der Micelle soll nach *Malfitano*[1]) und *J. Duclaux*[2]) ein einzelnes Teilchen der dispersen Phase ausdrücklich auch nach seinem chemischen Verhalten kennzeichnen. Der Begriff geht, wenn auch nicht genau mit dieser Bedeutung, auf *Nägeli* zurück. Von den Kolloidteilchen eines Goldsoles ist es kaum bedenklich zu sagen, sie bestehen aus Gold. Bei der Micelle des Goldsoles ist zu berücksichtigen, daß Fremdstoffe an seinem Aufbau beteiligt sind, die weitgehend für seine chemischen Eigenschaften, seine elektrische Aufladung,

[1]) Compt. rend. **139**, 920 (1904).
[2]) Journ. d. Chim. Phys. **5**, 29 (1907); **7**, 430 (1909).

aber dann auch für seine Größe usw. maßgebend sind. Statt Dispersionsmittel, dem Begriff, der dem Kolloidteilchen zugeordnet ist, kann man der Micelle gegenüber von intermicellarer Flüssigkeit sprechen, die mit der Micelle im Gleichgewicht steht.

Man hat bisher nur selten ein lyophobes Sol so eingehend untersucht, daß man genau die Zusammensetzung der Micelle und der mit ihr im Gleichgewicht stehenden intermicellaren Flüssigkeit angeben könnte. Am weitesten reichen Befunde von *Kohlschütter*[1]) an Silbersolen und solche von *Lottermoser* und *Maffia*[2]) und *Pauli* und *Matula*[3]) an Fe_2O_3-Solen, während weitere Versuche von *Lottermoser*[4]) besonders deutlich zeigen, worauf der Einfluß der Fremdelektrolyte eigentlich beruht. *Kohlschütter* hat seine durch Reduktion von Ag_2O mit H_2 gewonnenen Silbersole so weit analysiert, daß sich die Zusammensetzung der Micelle und der intermicellaren Flüssigkeit angeben läßt. Leider sind keine Messungen ausgeführt worden, in welcher gesetzmäßigen Beziehung der in der intermicellaren Flüssigkeit enthaltene Elektrolyt Ag_2O bei verschiedenen Konzentrationen mit dem in der Micelle enthaltenen Ag_2O steht. Derartige Messungen finden sich bei *Maffia*, allerdings nur für ein Ion, nämlich das Cl'-Ion. Hat er auch die vollständige Zusammensetzung von Micelle und intermicellarer Flüssigkeit weniger genau festgestellt, so läßt sich in dieser Richtung manches aus den Messungen von *Pauli* und *Matula* ergänzen.

Ehe auf diese Untersuchungen eingegangen wird, sollen die Versuche *Lottermosers* näher betrachtet werden. Er stellte AgJ-Sole her, indem er entweder eine verdünnte $AgNO_3$-Lösung einer verdünnten KJ-Lösung zusetzte, oder umgekehrt in eine verdünnte $AgNO_3$-Lösung KJ-Lösung fließen ließ. Im ersten Falle war vor dem Erreichen des Punktes, in dem beide Stoffe in genau äquivalenter Menge vorhanden waren, KJ im Überschuß, im zweiten $AgNO_3$. Es zeigte sich nun, daß das ausgeschiedene fein verteilte AgJ nur kolloid gelöst bleibt, wenn KJ oder $AgNO_3$ in einem gewissen Überschuß vorhanden sind. Eine gewisse Menge Fremdelektrolyt war für die Beständigkeit der Sole notwendig. Waren beide Stoffe in genau äquivalenten Mengen anwesend, so schied sich AgJ rasch ab. Die Verteilung des Elektrolyten im Sol selbst zwischen der Micelle

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 49 (1908).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 3613 (1910); *Maffia*, Kolloidchem. Beiheft. **3**, 85 (1911).

[3]) Kolloidzeitschr. **21**, 49 (1917).

[4]) Journ. f. prakt. Chemie **72**, 39 (1905); **73**, 374 (1906); Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 451 (1907); *Lottermoser* u. *A. Rothe*, ebendort **62**, 359 (1908).

und der intermicellaren Flüssigkeit wurde nicht festgestellt. Wohl aber wurde die Adsorption von $AgNO_3$ ($Ag^{\cdot}$-Ion) und KJ (J'-Ion) durch größere Mengen von ausgeschiedenem AgJ gemessen. Für das $AgNO_3$ galt die gewöhnliche Adsorptionsisotherme, für das KJ nicht. Es wurde früh eine Sättigung erreicht, der ein starker Abfall folgte. Es hat aber den Anschein, als ob dies nicht auf das regelmäßige Verhalten der Adsorptionsisotherme bei höheren Konzentrationen (vgl. S. 243) zurückzuführen ist, sondern darauf, daß das AgJ gröber und kristallinisch wird und entsprechend weniger adsorbiert.

In den gemeinsam mit *Maffia* an Fe_2O_3-Solen ausgeführten Versuchen wurde aber unmittelbar die Verteilung eines Ions, des Cl'-Ions, zwischen Micellen und intermicellarer Flüssigkeit untersucht. Man trennte die intermicellare Flüssigkeit von der die Micellen enthaltenden Flüssigkeit, indem man durch Kollodiumsäcke filtrierte[1]). Kollodium ist ein Filterstoff, der viele Kolloidteilchen zurückzuhalten erlaubt, während das Dispersionsmittel durchfiltriert. Man bezeichnet übrigens, wie später noch besprochen wird (vgl. S. 517), ein derartiges Abfiltrieren von Kolloidteilchen als eine Ultrafiltration. Daß durch die Ultrafiltration selbst keine Veränderung der Micellen statthatte, konnte *Maffia* dadurch nachweisen, daß aufeinander folgende Proben vom Filtrat einen gleichen Chlorionengehalt und gleiche Leitfähigkeit zeigten; ferner ließen sich die mit Hilfe des Ultrafiltrationsverfahrens gewonnenen Ergebnisse durch solche bestätigen, bei denen man die intermicellare Flüssigkeit sich durch Dialyse mit der Außenflüssigkeit ins Gleichgewicht setzen ließ. Die Eisenhydroxydsole enthielten gewöhnlich von vornherein auch so feine Teilchen, daß diese durch das Kollodium hindurchgingen. Die Sole mußten daher zuerst fraktioniert ultrafiltriert werden, bis ein Sol mit genügend großen Teilchen zurückblieb. Die Verteilung wurde in zweierlei Weise gemessen: einmal wurde das Ausgangssol in verschiedenen Abstufungen verdünnt und in jedem so gewonnenen Sol der Chlorionengehalt der intermicellaren Flüssigkeit gemessen; da außerdem der Gesamtgehalt an Chlorionen bekannt war, so ergab sich daraus als Differenz die in der Micelle enthaltene Chlorionenmenge. In anderen Versuchsreihen wurden zu einem möglichst chlorionarmen Sol wechselnde Mengen von Chloriden (NH_4Cl und HCl) zugesetzt und in derselben Weise die Verteilung festgestellt.

In allen Fällen bewährte sich die gewöhnliche Adsorptionsisotherme durchaus, wie folgende Tabelle zeigt.

---

[1]) Ein Verfahren, das zuerst *Malfitano* [Compt. rend. **139**, 1221 (1904)] angewandt hat.

Tabelle 106[1]).

Verteilung der Cl'-Ionen zwischen den Micellen und der intermicellaren Flüssigkeit eines Fe_2O_3-Sols.

$$a = 1{,}539; \quad \frac{1}{n} = 0{,}268.$$

Cl'-Ionengehalt des Filtrats (Millimol i. L.)	$a = \frac{\text{Millimol } Cl'\text{-Ion}}{\text{Gramm } Fe_2O_3}$ (beobachtet)	a (berechnet)
0,65	1,36	1,37
0,82	1,47	1,46
0,90	1,51	1,50
1,07	1,58	1,57
1,21	1,62	1,62
1,38	1,67	1,68
1,55	1,73	1,73

Dies Verhalten hatte sich auch aus früheren Versuchen von *J. Duclaux*[2]) berechnen lassen und wurde auch von *Wo. Ostwald*[3]) bestätigt auf Grund des Verhaltens der Leitfähigkeit, die die intermicellare Flüssigkeit der Eisenhydroxydsole zeigte. Der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ war stets klein, in der Mehrzahl der Messungen noch kleiner als in dem für die Tab. 106 gewählten Beispiel; es ist dies vielfach bei der Adsorption von Elektrolyten gefunden worden (vgl. Tabelle 71 S. 273). Im Einklang mit der Auffassung einer Adsorption steht die Tatsache, daß sich das Verteilungsgleichgewicht rasch einstellt, und daß die adsorbierte Menge mit steigender Temperatur abnimmt[4]).

Als mißliche Fehlerquelle bei diesen Versuchen ist folgende zu nennen: Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß sich die Teilchengröße und damit die Adsorptionsfläche mit dem Gehalt an Elektrolyten verändert. Dies wurde z. B. beobachtet, als man NH_4Cl einem Sol zusetzte, das durch Einwirkenlassen einer Ammonkarbonatlösung auf eine Eisenchloridlösung erhalten worden war: das gut ausgewaschene Sol, das nicht mehr durch das Kollodiumfilter ging, tat dies auf Zusatz von NH_4Cl[5]).

---

[1]) *Maffia*, loc. cit. S. 508, Versuch VIII.

[2]) Compt. rend. **143**, 296 (1906). Über die Berechnung siehe 1. Auflage dieses Buches, S. 322.

[3]) *van Bemmelen*-Festschrift, S. 267 (1910).

[4]) *Malfitano*, Compt. rend. **141**, 660, 680 (1905).

[5]) Umgekehrt wird bei den eben (S. 509) erwähnten Versuchen mit AgJ und KJ die Adsorptionsfläche des AgJ durch das KJ verkleinert.

Ufer[1]) hat planmäßig geprüft, ob wirklich ein Fe_2O_3-Sol bei äußerstem Dialysieren stets koaguliert wird. Dies war in gläsernen Dialysatoren in der Tat immer der Fall; ein Einfluß der Glaswände war aber nicht ausgeschlossen. Das chlorärmste noch beständige Sol, das bequem bereitet werden konnte, enthielt auf 1 g Fe_2O_3 0,014 Millimol Cl'-Ion.

Pauli und *Matula*[2]) haben mit Hilfe von Potentialmessungen die Konzentration verschiedener Ionen in Fe_2O_3-Solen bestimmt. Bei älteren Solen dieser Art läßt sich die Cl'-Ionenkonzentration mit Quecksilber-Kalomelelektroden messen, nicht mit Silber-Silberchloridelektroden. Es ergab sich, daß die als Cl'-Ion gefundene Chlormenge kleiner ist, als der gesamte Chlorgehalt des Sols; es ist also ein erheblicher Teil des Chlors nichtdissoziiert in den Micellen enthalten. Der H'-Ionengehalt erwies sich als nicht merklich verschieden von dem in neutraler Lösung, und er änderte sich auch nicht nennenswert bei der Koagulation durch Elektrolyte. Wohl aber erfuhr die Cl'-Ionenkonzentration bei der Koagulation durch Elektrolyte große Veränderungen.

Das Chlorion ist in diesem Fall sicher ein Bestandteil des aktiven Elektrolyten, eine Bezeichnung von *J. Duclaux*[3]) für denjenigen Elektrolyten, der für die Beständigkeit des Sols wichtig ist, wie bei den oben (S. 508) erwähnten Versuchen *Lottermosers* $AgNO_3$ bzw. KJ für das AgJ-sol. Noch vor *Duclaux* und *Lottermoser* hat *Jordis*[4]) darauf aufmerksam gemacht, daß Fremdelektrolyte für die Beständigkeit kolloider Lösungen bedeutsam sind.

Das Verhalten von Elektrolytresten in anderen Solen gleicht völlig dem der Chloride beim Eisenhydroxydsol. Man möchte daher nicht bezweifeln, daß auch sie von den Micellen in ähnlicher Weise gebunden werden; alles spricht dafür, daß für die Verteilung die gewöhnliche Adsorptionsisotherme gilt, so z. B. auch für die des $Fe(CN)_6K_4$ in Solen des Ferrozyankupfers und des Berlinerblaus[5]). In verschiedenen Solen kommen verschiedene Elektrolyte als aktiv in Frage. Vielfach sind solche mit höhermolekularen, komplexen Ionen bevorzugt. Beim Vanadinpentoxydsol ist es ein Ammonvanadat, beim Goldsol anscheinend ein Aurat[6]), in Sulfid-

[1]) Über kolloides Eisenoxyd. Diss., Dresden, 1915.

[2]) Loc. cit., S. 508.

[3]) Journ. d. Chim. Phys. **5**, 29 (1907).

[4]) Sitzungsber. d. phys.-mediz. Soc. Erlangen **36**, 47 (1904).

[5]) *Henri* u. *A. Mayer*, Compt. rend. **139**, 974 (1904).

[6]) *Steubing*, Ann. d. Physik (4), **26**, 335—336 (1908), fand z. B., daß man in einem *Au*-Sol nach dem Ausscheiden der *Au*-Teilchen durch Koagulation von neuem eine Ausscheidung von kolloidem *Au* erzielen konnte, wenn man ein Reduktionsmittel zusetzte.

solen Schwefelwasserstoff oder ein Polysulfid[1]), in Ferrocyanidsolen Ferrocyankalium[2]), in einem Bleisuperoxydsol Kalilauge[3]) u. a. m.

Die Versuche von *Kohlschütter*[4]) machen auf Verhältnisse aufmerksam, die sich vielleicht auf viele andere Metallsole verallgemeinern lassen. Er stellte, wie gesagt, ein *Ag*-Sol dadurch her, daß er H_2 in Wasser einleitete, in dem Ag_2O fein verteilt war. Größe und Natur der Gefäßwand machte sich in entscheidender Weise geltend, ein Zeichen, daß sich die Reduktion wesentlich an ihr abspielt. Sole wurden nur in Glas- und Quarzgefäßen erhalten, nicht in solchen aus Platin. Daß Glas Ag_2O merklich adsorbiert, ist bekannt; es kommt also darauf an, daß die Reduktion in dieser adsorbierten Schicht vor sich geht. Dies macht verständlich, daß Sole, die in Thüringer oder Jenaer Glas bereitet waren, eine verschiedene Farbe hatten; die im Thüringer Glas waren meist gelbbraun bis rosenrot, die im Jenaer rotviolett bis dunkelblau. Es beruht dies aber nicht etwa darauf, daß Anteile der Gefäßwand in merklicher Menge am Aufbau der Micellen beteiligt wären, sondern allein schon auf einem verschiedenen Gehalt an Ag_2O, wofür offenbar die Adsorptionsverhältnisse an der Wand maßgebend waren.

Die vollständige Analyse auf Ag und Ag_2O wurde folgendermaßen ausgeführt: Eine Gesamtanalyse des Ag im Sol ergab den Gehalt an Silbermetall und Silberoxyd in der Micelle und von gelöstem Silberoxyd, also

$$Ag_M + Ag_2O_M + Ag_2O_L. \qquad (1)$$

Die Micellen wurden geflockt und in der überstehenden Lösung der Gehalt an Silber bestimmt. Dieser ist gleich

$$Ag_2O_L, \qquad (2)$$

wenn man voraussetzt, daß bei der Koagulation kein Ag_2O von den Micellen in die Lösung geht. Der Unterschied von (1) und (2) ist die Zusammensetzung der Micelle

$$Ag_M + Ag_2O_M. \qquad (3)$$

Dann wurde in einer Platinschale durch Einleiten von H_2 ein anderer Anteil des Sols vollständig reduziert. Es stellte sich heraus, daß man in dieser Weise sowohl das gelöste Silberoxyd $(Ag_2O)_L$ wie das in den Micellen enthaltene $(Ag_2O)_M$ entfernen konnte; es scheidet sich in Kriställchen am Platin ab. Der Silbergehalt der entsilberten Flüssigkeit ist dann

$$Ag_M. \qquad (4)$$

---

[1]) *Freundlich* u. *W. Neumann*, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 538 (1909). *Jordis* u. *Schweizer*, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 577 (1910).

[2]) *Henri* u. *Mayer*, Compt. rend. **139**, 974 (1904).

[3]) *Bellucci* u. *Parravano*, Atti R. Accad. d. Linc. (5), **15**, II, 542 (1906).

[4]) Loc. cit., S. 508.

Der Unterschied von (3) und (4) ist der Gehalt an Ag_2O_M in den Micellen. Es ergab sich, daß die Sole, die in Thüringer Glas hergestellt waren, merklich mehr Ag_2O enthielten, als die in Jenaer Glasgefäßen bereiteten Sole. Die ursprünglichen Micellen enthielten beim Thüringer Glas 33 bis 57% Ag_2O, beim Jenaer 4,5—14%.

Kohlschütter konnte weiter zeigen, daß auch die von *Bredig* durch elektrische Zerstäubung hergestellten Silbersole (vgl. S. 699), in dieser Weise analysiert, einen Gehalt an Ag_2O in den Micellen ergeben, und zwar betrug er etwa 19—52%. *Kohlschütter* neigt zu der Annahme, daß es sich weniger um eine Adsorption des Ag_2O durch die Ag-Teilchen handelt, als um komplexe Verbindungen im Sinne der *Wernerschen* Theorie. Ob man zwischen beiden Erscheinungen überhaupt eine scharfe Grenze ziehen kann, ist fraglich. Für das Verständnis vieler anderer Vorgänge wäre es aber wichtig, zu wissen, ob die Verteilung des Ag_2O zwischen Micellen und intermicellarer Flüssigkeit den Regeln der Adsorption gehorcht oder nicht.

Man wird dies Ergebnis wohl unbedenklich verallgemeinern dürfen. Die meisten Metallsole werden also in kleinerer oder größerer Menge Metalloxyde enthalten; denn z. B. beim elektrischen Zerstäuben von Metall in Wasser sind bei den hohen Temperaturen durchaus die Bedingungen gegegeben, daß sich das Wasser zersetzt und sich dann Oxyde bilden. Übrigens ist auch eine Oxydation durch den Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen. Dies gilt auch für die Sole der Platinmetalle. Nach Versuchen von *Graeser*[1]) ist das bei Gegenwart von O_2 zerstäubte Platin stets sauerstoffhaltig, und *Beans* und *Eastlack*[2]) weisen darauf hin, daß beim Zerstäuben von Platin (nach *Bredig*, vgl. S. 699) die Leitfähigkeit stärker ansteigt als bei Gold; dies deuten sie damit, daß sich beim leichter oxydierbaren Platin auch mehr Oxyd bildet. Daß aber auch beim Gold ein aktiver Elektrolyt nötig ist, dafür spricht der Umstand, daß nach den genannten Forschern außer Alkali auch Chloride, Bromide und Jodide die Solbildung durch Zerstäuben begünstigen, also Stoffe, bei denen komplexe Goldverbindungen leicht entstehen; nicht aber Fluoride, Nitrate, Chlorate und Sulfate.

Der osmotische Druck lyophober Sole; Dialyse und Ultrafiltration.

Wie schon erwähnt, erschwert die Gegenwart von Fremdstoffen, also namentlich die der aktiven Elektrolyte, bei den lyophoben Solen die Messung des osmotischen Druckes und der durch ihn bedingten Erschei-

---

[1]) Experim. Beiträge z. Kenntnis der optischen Eigenschaft. d. Oxyde einiger edler Metalle. Diss. Leipzig 1903.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2667 (1915).

nungen — der Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunktserhöhung —, lauter Erscheinungen, bei denen sich die Summe aller anwesenden Fremdstoffmoleküle, echt und kolloid gelöster, geltend macht und nicht bloß die Kolloidteilchen zur Wirkung kommen. Man könnte hoffen, die osmotische Wirkung der Micellen dadurch rein herauszuschälen, daß man den Anteil, den die Fremdstoffe an der Gesamtwirkung haben, abzieht. Aber dazu kennt man im allgemeinen diese Fremdstoffe, ihre Menge und ihre Verteilung zwischen Micelle und intermicellarer Flüssigkeit nicht genau genug.

Was man daher über den osmotischen Druck und die mit ihm verknüpften Erscheinungen sagen kann, ist noch unsicher und wenig eindeutig. Zweifellos ist die Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung der lyophoben Sole gering. Gefrierpunktsversuche, bei denen selten mehr als einige tausendstel Grad Erniedrigung beobachtet wurden, haben angestellt:

Picton[1]) an einem As_2S_3-Sol,
Krafft[2]) an Fe_2O_3- und Al_2O_3-Solen,
Bruni und *Pappadà*[3]) an Solen von Berlinerblau, Fe_2O_3 und Cr_2O_3,
Whitney und *Blake*[4]) an Goldsolen,
J. Duclaux[5]) an Solen von Fe_2O_3 und ThO_2,
Dumanski[6]) an solchen von Fe_2O_3,

u. a. m.

Der osmotische Druck macht sich dagegen leicht und oft bemerkbar, z. B. wenn man Sole gegen reines Wasser dialysiert; man beobachtet dann häufig eine erhebliche Wasseraufnahme durch das Sol. Es ist aber von vornherein nicht klar, ob diese Wirkung von den Kolloidteilchen selbst herrührt oder von Elektrolytresten, die nicht rasch genug durch die Membran diffundieren. An sich genügte die molare Konzentration der Kolloidteilchen, um einen meßbaren Druck hervorzurufen. So ergäbe sich z. B. für ein As_2S_3-Sol von 50 g im Liter und einem Teilchenradius von 2,5 $\mu\mu$ eine Konzentration $c = 0{,}6$ Mikromol im Liter, woraus sich nach der Formel

$$P = RTc \qquad (1)$$

ein Druck von etwa 15 cm Wassersäule berechnen würde.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **61**, 146 (1892).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1614 (1899).
[3]) Atti R. Accad. d. Linc. (5), **9**, I, 354 (1900).
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1363 (1904).
[5]) Compt. rend. **148**, 714 (1909).
[6]) Kolloidzeitschr. **8**, 232 (1911).

Messungen des osmotischen Druckes an Solen sind von *J. Duclaux*[1]) und namentlich von *W. Biltz*[2]) ausgeführt worden. Letzterer benutzte als Membran einen Kollodiumsack, der von einem Gerüst aus Platindrahtnetz getragen wurde. An diesem war oben ein Steigrohr befestigt, ferner eine Vorrichtung, um im Inneren des Kollodiumsackes rühren zu können. *Biltz* (siehe S. 757) hat vor allem lyophile Sole untersucht. Von elektrokratischen hat er wie *Duclaux* eigentlich nur das Sol des Eisenhydroxyds berücksichtigt. Bei diesem war es ihm bei der Dialyse gegen Wasser unmöglich, einen ausgeprägten konstanten osmotischen Enddruck zu erreichen. Die zeitliche Veränderung des osmotischen Druckes, die durch ein Maximum lief, ließ sich durchaus damit erklären, daß er von den im Sol enthaltenen Elektrolyten herrührte; diese diffundierten so langsam durch die Membran, daß sich eben vorübergehend ein erheblicher Druck ausbildete. *J. Duclaux* maß den osmotischen Druck von Eisenhydroxydsolen gegen die intermicellare Flüssigkeit, die er durch Abfiltern durch ein Kollodiumfilter erhalten hatte; er nahm wiederum an, daß sich die Zusammensetzung des Soles durch das Filtern nicht verändert. Auch er erhielt bei seinen über eine verhältnismäßig kurze Zeit ausgedehnten Versuchen keine eindeutigen Ergebnisse.

Gelänge es in einem Falle, den eigentlichen osmotischen Druck der Kolloidteilchen zu messen, so wäre dies ein weiterer Weg, um N zu bestimmen. Aus Gleichung (1) folgt c, und für c gilt

$$c = \frac{m}{N \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 (\varrho - \varrho_{fl})}. \qquad (2)$$

Hier ist m die Gewichtsmenge kolloid gelösten Stoffes, r der Radius der kugelförmigen Teilchen, ϱ ihre Dichte und ϱ_{fl} die Dichte der intermicellaren Flüssigkeit. An lyophoben Solen sind derartige Versuche noch nicht geglückt.

Die *Dialyse* beruht, wie schon gesagt, auf der Undurchlässigkeit von Membranen, wie Pergament, Kollodium u. a. für die Kolloidteilchen, ihrer Durchlässigkeit für Flüssigkeiten und echt gelöste Stoffe. Sie hat ihre Bedeutung für die Kolloidchemie seit *Th. Graham*[3]) unverändert behalten. Man verwendet sie noch immer, wenn man eine kolloide Lösung als solche erkennen, und wenn man sie von gelösten Verunreini-

[1]) Journ. d. Chim. Phys. **7**, 405 (1909).

[2]) *W. Biltz* u. *v. Vegesack*, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 357 (1910). Hier auch Vorschrift zur zweckmäßigen Herstellung der Kollodiumsäcke.

[3]) Loc. cit., S. 1.

gungen befreien will. Um festzustellen, ob eine Lösung kolloid ist oder nicht, genügt es meist, sie in ein Kollodiumsäckchen oder in eine der im Handel erhältlichen Dialysierhülsen aus Pergamentpapier zu füllen und diese in das reine Dispersionsmittel zu tauchen. An der Farbe oder auf einem geeigneten analytischen Wege läßt sich dann feststellen, ob die disperse Phase hindurchdiffundiert oder nicht. Zum Reinigen der Sole wird noch häufig der alte *Grahamsche* Dialysator verwandt: an eine abgesprengte Flasche wird unten die Dialysiermembran befestigt; in die Flasche, die in eine mit dem reinen Dispersionsmittel gefüllte Schale taucht, wird das Sol eingegossen. Rascher und gründlicher erfolgt die Dialyse, wenn man die Fläche der Dialysiermembran im Vergleich zum Volumen der kolloiden Lösung möglichst groß nimmt. Eine sehr handliche Form hat der von *Zsigmondy* und *Heyer*[1]) ausgearbeitete Sterndialysator. Eine runde Hartgummiplatte ist in der Mitte mit einer Öffnung versehen, Radialleisten strahlen von dort zu einem Rande aus, der die Platte rings umgibt. Auf diesen Rand paßt ein Hartgummireifen; an diesem wird die Kollodiummembran befestigt, die zwischen Plattenrand und Reifen auf den Radialleisten ruht. Das Sol befindet sich auf der Membran innerhalb des Reifens, die Außenflüssigkeit strömt unaufhörlich durch das mittlere Loch der Platte, an der Membran vorbei und durch Öffnungen des Randes in einen Trichter ab, in den das Ganze gehängt wird. *Marks Neidle*[2]) hat eine Anordnung empfohlen, bei der die Dialyse durch Steigerung der Temperatur beschleunigt wird, und *Thoms*[3]) erhöht ihre Geschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur dadurch, daß er die Flüssigkeiten bzw. die Membran in den Flüssigkeiten bewegt. Bei seinem Verfahren befinden sich die zu dialysierende Flüssigkeit und die Außenflüssigkeit in halbkugeligen Glasgefäßen, die sich mit geschliffenen Rändern aufeinanderpressen lassen, und zwischen denen die Membran liegt; dies Dialysiergefäß wird gedreht, sei es um eine in der Ebene der Membran liegenden Achse oder um eine zu dieser Ebene senkrecht stehenden.

Ein sehr wirksames Verfahren zum Reinigen kolloider Lösungen, das auch technisch verwertet wird (vgl. S. 885), besteht darin, daß man die Dialyse mit der Elektrosmose und der Elektrolyse vereinigt[4]). Das Sol befindet sich in einem Gefäß, von Diaphragmenwänden eingeschlossen, die den Kolloidteilchen den Durchtritt verwehren, während elektrolythaltiges Lösungsmittel infolge der Elektrosmose, Ionen infolge der Elektro-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **68**, 169 (1910).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1270 (1916).
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **50**, 1235 (1917); **51**, 42 (1918).
[4]) *Ruppel*, Ber. d. deutsch. pharm. Ges. **30**, 314 (1920).

lyse durch die Poren getrieben werden. Wenn nötig, kann man mit der entsprechenden Geschwindigkeit reines Dispersionsmittel zum Sol und auch zu den die Elektroden enthaltenden Außenkammern fließen lassen. Wichtig ist die richtige Wahl der Diaphragmen; solche, die sich negativ aufladen, hemmen den Durchtritt der Anionen, die positiven den der Kationen. Man muß also für die Mittelkammer Diaphragmen verschiedener Art nehmen, negative auf der Seite, die der Kathode zuliegt, positive auf der, die der Anode zuliegt (vgl. S. 360).

Um die disperse Phase vom Dispersionsmittel zu trennen, oder um einen Teil der intermicellaren Flüssigkeit als solche zu gewinnen, ist ein Druck nötig, der das Dispersionsmittel durch eine halbdurchlässige, die Kolloidteilchen zurückhaltende Membran preßt. Die gewöhnlichen Filter haben bekanntlich hierfür zu große Poren: es ist ja das »Durchgehen durch das Filter« oft das erste Anzeichen dafür, daß man es mit einer kolloiden Lösung zu tun hat. Nach Versuchen von *Bechhold*[1]) haben harte Filterpapiere immer noch Porendurchmesser von mehr als 1 μ, und man muß deshalb dieselben Membranen verwenden wie bei der Dialyse. Es wurde schon oben S. 509 erwähnt, daß hierzu vielfach Kollodiummembranen gebraucht werden, und daß man dies Verfahren Ultrafiltration nennt. Im einzelnen Fall ist es schon seit langem angewandt worden, zuerst wohl von *C. J. Martin*[2]). Planmäßig durchgeführt hat es vor anderen namentlich *Bechhold*[3]). Hierbei verfolgte er den Gedanken, die Porengröße der filtrierenden Membranen dadurch zu verändern, daß man sie mit Hilfe von Gelen verschiedener Konzentration herstellte.

Die Ultrafiltration ist die Umkehrung der Osmose. Da der bei der Osmose von Kolloidlösungen auftretende osmotische Druck klein ist, sollten auch kleine Drucke bei der Ultrafiltration erforderlich sein. Damit scheint zunächst im Widerspruch zu stehen, daß vielfach hohe Drucke bei der Ultrafiltration mit nur geringer Ausbeute verwandt werden. Dies liegt aber, wie *Wo. Ostwald*[4]) hervorhebt, daran, daß es sich oft um lyophile Sole handelte, bei denen, wie man später (siehe S. 758) sehen wird, besondere Verhältnisse vorliegen. Bei lyophoben Solen, wie denen des Arsentrisulfids und des Selens, hat man mit dem zweckmäßigen Verfahren von

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 332 (1908).

[2]) Journ of Physiology **20**, 364 (1896). Eine geschichtliche Übersicht bei *Wo. Ostwald*, Kolloidzeitschr. **23**, 70 (1918).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 257 (1907); **64**, 328 (1908); Kolloidzeitschr. **1**, 107 (1906); **2**, 3 (1907).

[4]) *Wo. Ostwald*, Kolloidzeitschr. **23**, 68 (1918).

Zsigmondy[1]) und *Schoep*[2]) schon in kurzen Zeiten bei kleinen Drucken eine erhebliche Menge des Dispersionsmittels aus dem Sole entfernt.

Bechhold benutzt als Gerüst für seine Filtriermembranen Filtrierpapiere; dieses ist mit Gelatine, die mit Formaldehyd gehärtet wird, oder mit Eisessigkollodium, das in Wasser zum Gelatinieren gebracht wird, getränkt. Die Durchlässigkeit der Filtriermembranen kann stufenweise dadurch verringert werden, daß man die Konzentration der zur Herstellung der Membran dienenden Kolloidlösung steigert. Recht handlich ist die Anordnung von *Schoep*. Er benutzt Kollodiumsäcke, deren Durchlässigkeit durch Zusatz von Rizinusöl und Gelatine in einem erheblichen Bereich gesteigert werden kann. Das Gewicht des in den Kollodiumsack gefüllten Soles genügt, um das Dispersionsmittel durchzudrücken. Auch das *Zsigmondysche* Verfahren ist sehr zu empfehlen. Die Einrichtung besteht aus einem Trichter, einer Siebplatte und einem Ring, die aufeinander eingeschliffen sind und durch Klemmschrauben flüssigkeitsdicht aufeinander gepreßt werden können; auf die Siebplatte kommt ein Papierfilter, auf diese ein Kollodiumhäutchen, das auch noch einen Teil des Trichterrandes bedeckt. Der Trichter sitzt in einer Saugflasche, die mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden ist. Statt der Kollodiumhäutchen haben *Zsigmondy* und *Bachmann*[3]) später besondere Filterscheiben von abgestufter Durchlässigkeit eingeführt, die als Membranfilter von der Firma *de Haën* in den Handel gebracht werden. Zur Reinigung von Solen empfiehlt *Wegelin*[4]) eine Vorrichtung, bei der die Kolloidteilchen auf dem Ultrafilter mit dem Dispersionsmittel ausgewaschen werden; dieses läßt er von unten gegen die Schwere durch das Filter treten.

Optische Eigenschaften kolloider Lösungen. Das Tyndallsche Phänomen.

Wie die *Brownsche* Bewegung, so gehen auch die optischen Eigenschaften der Sole in erster Reihe auf die Eigenschaften der Kolloidteilchen selbst zurück, so daß ihre Erforschung die Kolloidchemie sehr gefördert hat und sie noch weiter fördern wird.

Die kolloiden Lösungen unterscheiden sich allein durch ihr Aussehen mehr oder minder stark von wahren Lösungen. Es ist. als ob sie schwach fluoreszierten. Läßt man durch ein Sol, das sich in einer dunklen Kammer

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 447 (1910).
[2]) Bull. d. l. soc. chim. d. Belg. **24**, 354 (1910); Kolloidzeitschr. **8**, 80 (1911).
[3]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **103**, 119 (1918).
[4]) Kolloidzeitschr. **18**, 225 (1916).

befindet, einen kräftigen Lichtstrahl treten, so ist sein Weg in dem Sol senkrecht zu seiner Bahn deutlich zu erkennen.

Bis vor kurzem glaubte man diese Erscheinung von der gewöhnlichen Fluoreszenz dadurch grundsätzlich unterscheiden zu können, daß das seitlich ausgestrahlte Licht in scharfgeprägter Weise polarisiert ist, während dies bei dem Fluoreszenzlicht nicht der Fall ist. Neuerdings hat *Weigert*[1]) aber gezeigt, daß auch das gewöhnliche Fluoreszenzlicht in gewissem Betrage polarisiert ist. Die Fluoreszenz ist von der bei den Solen beobachteten Abbeugung des Lichtes nur dadurch verschieden, daß nach der *Stokesschen* Regel das Fluorenszenzlicht eine andere Farbe, eine größere Wellenlänge hat als das anregende kurzwelligere Licht, während für das hier in Frage kommende, in den Solen abgebeugte Licht andere Gesetze gelten. Man muß also, um zu erkennen, ob man es mit einer Fluoreszenz zu tun hat, immer auf die *Stokessche* Regel zurückgehen.

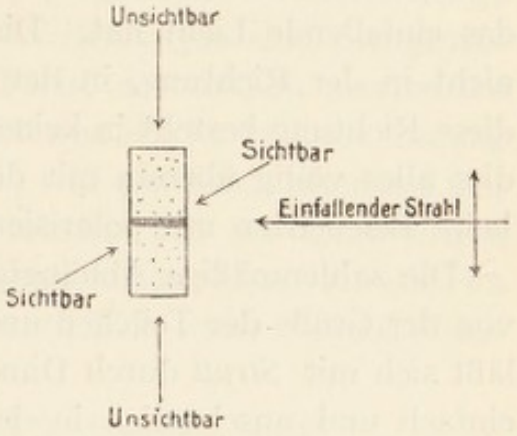


Fig. 85.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn man ein Sol untersucht, dessen Teilchen aus einem wenig absorbierenden Isolator bestehen, also z. B. eine Mastixemulsion mit recht feinen, möglichst gleichkörnigen Teilchen. Das von diesem Sol seitlich ausgestrahlte Licht hat eine schöne blaue Farbe. Beleuchtet man mit polarisiertem Licht, dessen Schwingungen in der in Fig. 85 angedeuteten Weise in der Ebene des Papiers liegen, so ist die Bahn des Lichtstrahls im Sol nur von vorn und von hinten scharf zu erkennen, und zwar ist die Polarisation die gleiche wie die des einfallenden Lichts. Von oben und von unten dagegen ist die Bahn nicht zu sehen. Ist das auffallende Licht unpolarisiert, so ist seine Bahn im Sol von allen Seiten zu erkennen, das seitlich austretende Licht ist aber polarisiert, und zwar liegt sein elektrischer Vektor in einer Ebene, die senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl steht. Die Erscheinung wird *Tyndall*-Phänomen genannt, weil *Tyndall*[2]) sie zuerst eingehender untersucht und ihre Besonderheiten erkannt hat.

J. W. Strutt[3]) (Lord *Rayleigh*) hat nun gezeigt, daß sie notwendig eintreten muß, wenn Licht auf seiner Bahn Teilchen trifft, die klein sind gegen seine

[1]) Verhandl. d. deutsch. physik. Ges. (3) **1**, 100 (1920).
[2]) Phil. Mag. (4), **37**, 384 (1869).
[3]) Phil. Mag. (4), **41**, 107, 274, 447 (1871).

Wellenlänge; dies stimmt für die Teilchen einer kolloiden Lösung. Eine Reflexion oder Refraktion im eigentlichen Sinne kann nicht eintreten, denn sie setzt Flächen und Volume voraus, deren Dimensionen Mehrfache der Lichtwellenlänge sind. Die seitliche Zerstreuung des Lichtes, wie sie tatsächlich beobachtet wird, kann man sich mit *Strutt* durch die Annahme verständlich machen, daß der Lichtäther durch die Teilchen gewissermaßen träger wird. Handelt es sich um geradlinig polarisiertes Licht, das auf isolierende, wenig absorbierende Teilchen trifft, so müßte man sich, um die Störung durch die Teilchen aufzuheben, genügend große, periodisch auf die Teilchen eingreifende Zusatzkräfte denken, die offenbar in der Schwingungsrichtung des Lichts zu wirken hätten. Gleich groß, aber entgegengesetzt gerichtet, muß nun die Wirkung sein, die die Teilchen auf das Licht ausüben, da ja solche Zusatzkräfte fehlen; d. h., es entsteht eine periodische Störung von der gleichen Schwingungsrichtung, wie sie das einfallende Licht hat. Diese breitet sich nach allen Seiten aus, nur nicht in der Richtung, in der sich die Schwingung selbst vollzieht: Für diese Richtung besteht ja keine Transversalkomponente. Offenbar stimmt dies alles völlig überein mit dem oben beschriebenen Verhalten der Sole beim Beleuchten mit polarisiertem Licht.

Die zahlenmäßige Abhängigkeit der Intensität des zerstreuten Lichtes von der Größe der Teilchen und der Wellenlänge des auffallenden Lichtes läßt sich mit *Strutt* durch Dimensionsüberlegungen ableiten. Sie ist recht einfach und anschaulich in der elastischen Theorie des Lichts, die man unbedenklich anwenden kann, da er[1]) gezeigt hat, daß man auch von der elektromagnetischen Lichttheorie aus zu den gleichen Formeln kommt. Betrachtet man eine Schwingung im Abstand x von einem störenden Teilchen, dessen Volumen v ist und bezeichnet man mit i das Verhältnis der Amplitude des zerstreuten Lichts zu der des auffallenden, so kann i von folgenden Größen abhängen: einmal von x und v, dann von der Lichtgeschwindigkeit c, der Wellenlänge λ und den hypothetischen Dichten d und d' des ungestörten und gestörten Äthers. Von diesen ist c die einzige Größe, die von der Zeit abhängt. Da i von der Zeit unabhängig ist, kann c im Ausdruck für i nicht vorkommen. d und d' sind die einzigen Größen, in denen die Dimension einer Masse auftritt; da i als Verhältniszahl von der Masse unabhängig ist, kann d und d' nur als Verhältnis im Ausdruck für i vorkommen. Bezüglich der übrigbleibenden Größen ist die einfachste Annahme die, daß die Störung mit der Größe der Teilchen wächst, mit der Größe des Abstandes abnimmt, also

[1]) Phil. Mag. (5), **12**, 81 (1881); **47**, 375 (1899).

$$i = \mathrm{f}\left(\frac{v}{x}\right).$$

Um i dimensionslos zu machen, muß im Nenner noch das Quadrat einer Länge hinzutreten; da die einzige noch nicht berücksichtigte Größe die Wellenlänge λ ist, gelangt man schließlich zum Ausdruck

$$i = \mathrm{f}\left(\frac{v}{\lambda^2 x}\right).$$

Die Intensität des Lichts ist nun dem Quadrat der Amplitude proportional; es ergibt sich somit

$$J = \varphi\left(\frac{v^2}{\lambda^4 x^2}\right). \tag{1}$$

Es ist also die Intensität des zerstreuten Lichts dem Quadrate der Teilchengröße direkt, der vierten Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional. Die kleinen Wellenlängen sind demgemäß stark bevorzugt, wodurch sich die blaue Farbe des seitlich zerstreuten Lichts erklärt. Im durchfallenden Licht ist eine solche kolloide Lösung mit nicht absorbierenden Teilchen gelbrötlich, weil das durchtretende Licht durch die seitliche Zerstreuung einen erheblichen Teil der kurzwelligen Strahlen verloren hat. Die gelbrötliche Farbe solcher Sole, wie die des Mastix[1]), des Schwefels[2]) u. a. rührt ausschließlich vom *Tyndall*-Phänomen her.

Die vollständige Formel, zu der *Rayleigh*[3]) gelangte, lautet

$$J = \frac{9\nu\pi^2 v^2 A^2}{\lambda^4 x^2}\left(\frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2n^2}\right)^2 \sin^2\alpha\,. \tag{2}$$

Hier sind J die Intensität des abgebeugten Lichts, A die Amplitude des auffallenden Lichts, n und n_1 die Brechungskoeffizienten von Dispersionsmittel und Teilchen, ν die Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Teilchen, α der Winkel zwischen der Schwingungsrichtung des polarisierten auffallenden Lichts und der Richtung des abgebeugten Strahls, v^2 das mittlere Quadrat des Volums der Teilchen v; x und λ haben die schon erwähnte Bedeutung. Die Intensität in der Hauptrichtung senkrecht zur Bahn des ursprünglichen Lichts ist

$$J_0 = \frac{9\nu\pi^2 v^2 A^2}{\lambda^4 x^2}\left(\frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2n^2}\right) \tag{3}$$

---

[1]) Siehe z. B. *Abney* u. *Festing*, Proc. Roy. Soc. London **40**, 378 (1886); *Lampa*, Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **100**, IIa, 730 (1891).

[2]) *Keen* u. *Porter*, Proc. Roy. Soc. London **89**, A, 370 (1914).

[3]) Phil. Mag. (5), **47**, 377 u. folg. (1899).

und die gesamte abgebeugte Strahlungsenergie

$$\mathfrak{H} = \frac{24\nu\pi^3 v^2 A^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2n^2}\right)^2. \qquad (4)$$

Beleuchtet man mit unpolarisiertem Licht, so ändert sich der Polarisationszustand des abgebeugten Lichts mit dem Beobachtungswinkel und der Teilchengröße. Bei sehr kleinen Teilchen ist das unter 90° gegen die Einfallsrichtung abgebeugte Licht vollständig polarisiert; unter allen anderen Winkeln nimmt der Anteil an polarisiertem Licht symmetrisch nach der Einfalls- und Austrittsrichtung des ursprünglichen Lichtstrahls ab. Bei größeren Teilchen, deren Durchmesser sich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes nähern, verschiebt sich das Polarisationsmaximum, d. h. der Winkel, unter dem das Licht ein Maximum von polarisiertem Licht enthält, und zwar wird dieser Winkel größer, das Polarisationsmaximum liegt der Austrittsrichtung näher. Auch die gesamte seitlich ausgestrahlte Lichtmenge verschiebt sich in der gleichen Richtung, d. h. es wird viel mehr Licht in eine Richtung abgebeugt, die der Austrittsrichtung näher liegt. *Rayleigh*[1]) hat diese Erscheinung an feinen Schwefelsolen verfolgt, wie man sie beim Ansäuern von Thiosulfatlösungen erhält; bei der allmählichen Größenzunahme der Teilchen ließ sich die Verschiebung des Polarisationsmaximums und der seitlich ausgestrahlten Lichtmenge deutlich erkennen[2]).

Man kann die Stärke des Tyndallichts kolorimetrisch verwenden, um etwa den Gehalt sonst gleichartiger Sole zu bestimmen. Eine zweckmäßige Anordnung ist das von *Mecklenburg* und *Valentiner*[3]) beschriebene Tyndallmeter.

Tyndall-Phänomen und Farbe bei lyophoben Solen mit stark absorbierenden metallischen Teilchen.

Die bisherigen Betrachtungen gelten für nicht oder schwach absorbierende isolierende Teilchen. Daß die Verhältnisse für absorbierende,

[1]) Phil. Mag. (5), **12**, 95 u. folg. (1881).

[2]) Das *Tyndall*-Phänomen ist das Urphänomen in *Goethes* Farbenlehre: Trübes gegen einen hellen Hintergrund ist rötlich, gegen einen dunklen blau. Der Umstand, daß die Physiker am Anfang des 19. Jahrhunderts die Erscheinung nicht erklären konnten und auch kaum recht zu erklären versuchten, obwohl sie einem guten Beobachter immer wieder begegnete, ist auch ein verständlicher Grund, daß *Goethe* sich so schroff über sie aussprach und ihnen mit starkem Mißtrauen gegenübertrat.

[3]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **34**, 209 (1914); *Mecklenburg*, Kolloidzeitschr. **14**, 172 (1914); **15**, 149 (1914); **16**, 97 (1915).

metallisch leitende Teilchen erheblich anders liegen, geht ohne weiteres aus der Farbe der Sole, die solche Teilchen enthalten, hervor: sie sind keineswegs alle in der Durchsicht gelbrötlich, in der Aufsicht blau, sondern zeigen eigenartige, mannigfache und glänzende Farben; so sind viele Goldsole in der Durchsicht tief rubinrot, andere violett oder blau, Silbersole rot, rehbraun oder grünlichbraun, Platinsole braunschwarz usf.

Es war von vornherein nicht klar, in welcher Weise die *Rayleighsche* Theorie zu erweitern war. *J. J. Thomson*[1]) führte die Betrachtung durch unter der Annahme, daß die Metallteilchen als vollkommene Leiter anzusehen seien, und auf der gleichen Anschauung fußt die Theorie von *Ehrenhaft*[2]), der die Wirkung der Metallteilchen als eine Resonanz auffaßte. Die Unrichtigkeit dieser Voraussetzung ergab sich theoretisch wie experimentell.[3]) Dagegen gelangte man zu einer guten Darstellung der Erscheinungen, als man in die *Rayleighschen* Formeln statt der gewöhnlichen Brechungskoeffizienten die komplexen Brechungskoeffizienten der Metalle einsetzte, und zwar eben die Brechungskoeffizienten, wie sie aus der Messung an den gewöhnlichen Metallen folgte. Es war keineswegs erforderlich, alle möglichen amorphen Formarten anzunehmen, um die verschiedenen Farben der Sole ein und desselben Metalls zu erklären. Diese Betrachtungen wurden von *Maxwell Garnett*[4]) und von *Mie*[5]) durchgeführt. *Mie* beschränkte sich in seiner Theorie auf kugelförmige Teilchen. Er verglich seine Rechnungen mit Messungen von *Steubing*[6]) an Goldsolen und benutzte die komplexen Brechungskoeffizienten nach Versuchen von *E. Hagen* und *Rubens*[7]).

Einige der hauptsächlichsten Ergebnisse *Steubings* finden sich in den Fig. 86 und 87 dargestellt. Fig. 86 bezieht sich auf ein rotes Goldsol mit Teilchen von einem Radius gleich 25 $\mu\mu$, hergestellt durch Reduktion einer Goldsalzlösung mit Hydrazin in der Hitze; Kurve 1 bezieht sich auf das absorbierte Licht, und zwar sind die Absorptionskoeffizienten auf die gleiche Goldmenge berechnet, Kurve 2 auf das seitlich ausgestrahlte, und zwar in Bruchteilen des absorbierten Lichts, ebenfalls auf gleiche Gold-

---

[1]) Recent researches in electricity and magnetism, S. 437 (1893).

[2]) Ann. d. Physik (4), **11**, 489 (1903).

[3]) *F. Pockels*, Physik. Zeitschr. **5**, 153, 460 (1904); *Ehrenhaft*, ebendort **5**, 387 (1904).

[4]) Phil. Trans. Royal Soc. London **203**, 385 (1904); **205**, 237 (1906).

[5]) Ann. d. Physik (4), **25**, 377 (1908); ferner auch *Lampa*, Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **118**, IIa, 867 (1909); *Schirmann*, ebendort **127**, IIa, 1559 (1918).

[6]) Ann. d. Physik (4), **26**, 329 (1908).

[7]) Ann. d. Physik (4), **8**, 1 u. 432 (1903).

mengen berechnet. Die Abscissen sind die Wellenlängen λ. Wie man sieht, ist wesentlich die Absorption des Lichtes durch die Goldteilchen an der Farbe der Lösung schuld. Das seitlich ausgestrahlte Licht macht nur einen verhältnismäßig kleinen Bruchteil aus. Das Sol ist rot wegen der starken Absorption im Grünen (Maximum bei 530 $\mu\mu$). Im Einklang hiermit berechnete *Mie*, daß ein Goldsol mit nahezu kugeligen Teilchen von einem Radius gleich 20 $\mu\mu$ ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei etwa 530 $\mu\mu$ zeigen würde. Die Absorptionskurve sollte stark nach der roten Seite des Spektrums abfallen und noch stärker nach der blauen; die Ausstrahlung sollte erheblich geringer sein als die Absorption und gleichfalls ein Maximum bei etwa 530 $\mu\mu$ aufweisen.

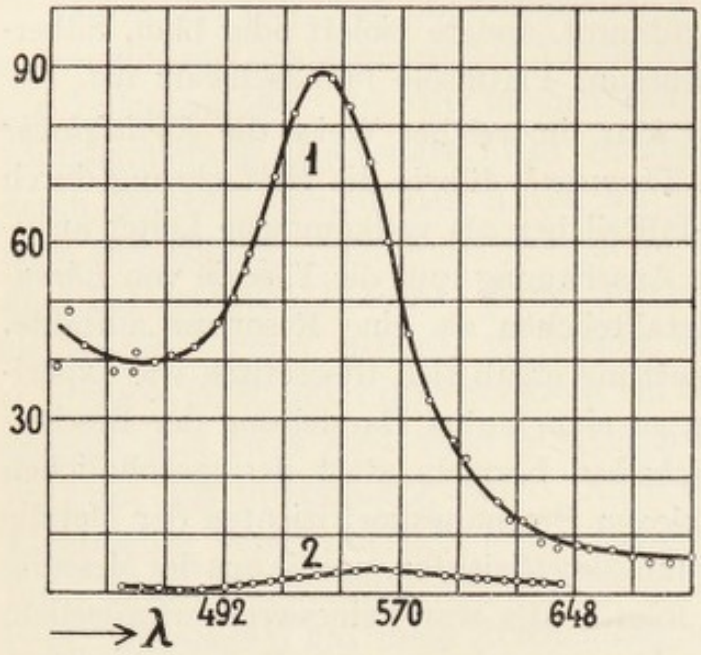


Fig. 86. Absorptionskoeffizient und seitlich ausgestrahlte Lichtmenge eines roten Goldsols.

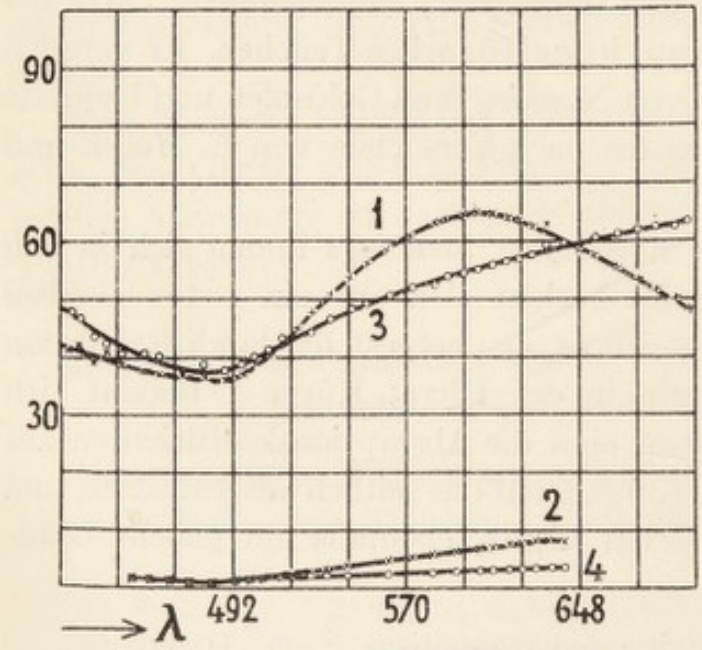


Fig. 87. Absorptionskoeffizient und seitlich ausgestrahlte Lichtmenge von blauen Goldsolen.

In Fig. 87 sind Absorptions- und Ausstrahlungskurven für zwei blaue Goldsole dargestellt, und zwar beziehen sich die Kurven 1 und 2 auf ein Goldsol, das aus dem Bodensatz eines abgesetzten Sols durch Aufschütteln bereitet war; es enthielt also Teilchen, die durch Koagulation von noch kleineren entstanden waren. An und für sich waren sie nicht groß (der Radius etwa 30 $\mu\mu$). Gegenüber dem roten Sol ist das Maximum viel flacher und erheblich nach der roten Seite des Spektrums verschoben (daher die blaue Farbe). Auch die seitliche Ausstrahlung ist viel stärker, gleichfalls namentlich auf der roten Seite des Spektrums; infolgedessen strahlt das Sol viel seit-

liches Licht aus von rotbrauner Farbe. Auch dies stimmt weitgehend mit den Rechnungen *Mies* überein. Er findet mit wachsendem Radius kugeliger Teilchen eine wesentliche Verflachung und Verschiebung des Absorptionsmaximums nach der roten Seite des Spektrums hin. Die Ausstrahlung nimmt gleichfalls mit dem Anwachsen der Teilchen stärker zu. Messungen von *Pihlblad*[1]) an ziemlich monodispersen Goldsolen, d. h. solchen, die Teilchen gleicher Größe enthielten und deren Teilchen Durchmesser zwischen 17 und 152 $\mu\mu$ hatten, stimmten gut mit der Theorie *Mies* überein.

Aus diesen Rechnungen wird man schließen, daß rote, schwach strahlende Sole jedenfalls nahezu kugelige Teilchen mit einem Radius unter 40 $\mu\mu$ enthalten müssen, während Sole mit größeren Teilchen blau sind und stärker strahlen. Die Ursache für dies Verhalten liegt darin, daß Gold ein Absorptionsmaximum im Grünen, ein Reflexionsmaximum im Gelben hat. Bei kleinen Teilchen überwiegt die Absorption, daher die rote Farbe kleinkörniger Sole. Bei gröberen Teilchen überwiegt zunehmend mehr die Reflexion, daher die wachsende Ausstrahlung und die Verschiebung der Absorption nach dem roten Ende des Spektrums. Daß ein Sol, dessen Teilchen durch das Zusammentreten kleiner, rot färbender entstanden ist, weitgehend die Eigenschaften eines blauen Sols dieser Art hat, ist nur wahrscheinlich; die durch Koagulation blau gewordenen Sole (vgl. S. 570) gehören zu dieser Gruppe. Übrigens zeigen auch Versuche von *Lampa*[2]) und Frl. *Robitschek*[3]), daß violette Goldsole durch Auszentrifugieren der gröberen Teilchen rotstichiger werden.

Mit dieser einen Art blauer Sole ist aber die Mannigfaltigkeit noch nicht erschöpft. Es gibt blaue Sole mit anderen Eigenschaften, die aber zweckmäßig erst später betrachtet werden (vgl. S. 526).

Die Polarisationsverhältnisse zeigen keine solche tiefgreifende Verschiedenheit zwischen isolierenden und metallischen Teilchen. Für kleine Teilchen ($r = 50$ $\mu\mu$ und darunter) ergibt sich aus der Theorie wieder, daß das unter 90° seitlich ausgestrahlte Licht vollständig polarisiert ist. Bei gröberen Teilchen verschiebt sich das Polarisationsmaximum und die Menge seitlich ausgestrahlten Lichts nach größeren Winkeln hin, also in der Richtung des Lichtaustritts. Die von *Mie* gezeichneten Strahlungsdiagramme sind so anschaulich, daß sie in Fig. 88a und b wiedergegeben sind. In dem Punkte, von dem die Radien ausstrahlen, liegt das Goldteilchen,

---

[1]) Lichtabsorption und Teilchengröße in dispersen Systemen. Dissertation. Uppsala 1918.

[2]) Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **119**, IIa, 1565 (1910).

[3]) Ebendort **121**, IIa, 1197 (1912).

von dem das Tyndallicht ausgeht. Die äußere umgrenzende Kurve soll von den Radien Stücke abschneiden, die der gesamten abgebeugten Lichtstrahlung proportional sind, die innere Kurve Stücke, die der nicht polarisierten abgebeugten Strahlung proportional sind. Man sieht, wie bei unendlich kleinen Teilchen (Fig. 88a) für 90° das Licht völlig polarisiert ist, und wie sich bei größeren Teilchen (Fig. 88b) das Polarisationsmaximum wie die gesamte Strahlung nach größeren Winkeln verschiebt.

Nun umfaßt die Theorie von *Maxwell Garnett* und *Mie*, die sich auf praktisch kugelige Teilchen bezieht, nicht alle Fälle, denen man bei Goldsolen begegnet. Es gibt Sole, die ein Polarisationsmaximum bei 90° haben,

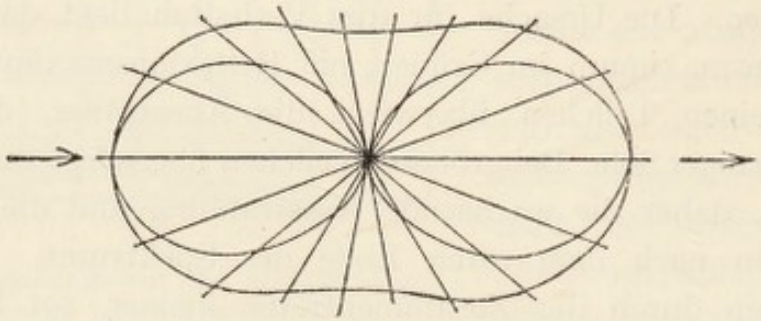


Fig. 88a.

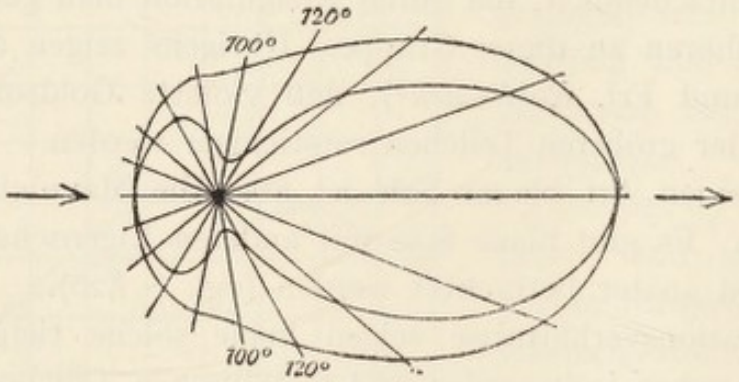


Fig. 88b.

also Teilchen mit Radien unter 50 $\mu\mu$, bei denen ferner auch eine Zusammenlagerung auf Grund einer Koagulation unwahrscheinlich ist, und die dennoch nicht rot, sondern blau gefärbt sind. Solche Sole erhielt *Steubing* z. B., wenn er $AuCl_3$-Lösung in der Kälte mit Hydrazin reduzierte. In Fig. 87 sind in den Kurven 3 und 4 die Absorptions- und Ausstrahlungskurven für ein solches Sol wiedergegeben; man erkennt die merklich andere Gestalt der Absorptionskurve und die viel geringere Ausstrahlung; das seitlich ausgestrahlte Licht sieht graugrün aus. *Rich. Gans*[1]) hat deshalb die *Miesche*

[1]) Ann. d. Physik (4), **37**, 881 (1912).

Theorie erweitert, indem er sie auf nichtkugelige Teilchen ausdehnte, die klein sind gegen die Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Er hat stark abgeplattete wie auch verlängerte Rotationsellipsoide berücksichtigt, im Grenzfall also scheiben- und stäbchenförmige Teilchen. Es ergab sich nun, daß sowohl bei Scheiben wie bei Stäbchen das Absorptionsmaximum verglichen mit dem von kugeligen Teilchen nach größeren Wellenlängen verschoben ist. Sole mit solchen nichtkugeligen Teilchen müssen blau sein. Bei den eben erwähnten blauen Solen mit kleinen Teilchen handelt es sich deshalb wahrscheinlich darum, daß aus irgendwelchen Gründen zwar kleine, aber nichtkugelige Teilchen entstanden sind[1]). Der Verlauf der Absorptionskurve ist also nur für nahezu kugelige Teilchen so, daß ein Absorptionsmaximum im Grünen auftritt, die Farbe also rot ist; es kann demnach in den roten Goldsolen die Form der Teilchen nur wenig von der Kugelform abweichen.

Auch die Polarisationsverhältnisse hat *Gans* für Sole mit sehr kleinen nichtkugeligen Teilchen rechnerisch geprüft. Danach haben schon geringe Abweichungen von der Kugelform zur Folge, daß bei sehr kleinen Teilchen unter einem Winkel von 90° neben polarisiertem Licht ein kleiner Anteil von unpolarisiertem vorhanden ist. Nun hat *Steubing*[2]) gefunden, daß auch bei roten Goldsolen stets ein Bruchteil von unpolarisiertem Licht bei 90° nachweisbar bleibt. Eine geringe Abweichung von der Kugelform ist deshalb auch für die Teilchen dieser Sole anzunehmen. Es kann aus anderen Gründen (vgl. S. 566) als sicher gelten, daß sie aus kleinen oktaedrischen Kriställchen bestehen.

Auch die Absorption von Silbersolen konnte *Gans*[3]) nach Messungen von *Ernst Müller*[4]) unter der Annahme nahezu kugeliger Teilchen befriedigend berechnen. Mit zunehmendem Dispersitätsgrad ändert sich die Farbe der Silbersole von Graugrün über Lila, Rot nach Gelb[5]).

---

[1]) Eine andere Möglichkeit blauer Sole mit kleinen Teilchen erörtert *Pogány* [Ber. d. deutsch. physik. Ges. **18**, 298 (1916)]. Er verwendet statt der optischen Konstanten des massiven Metalls die Konstanten dünner Goldschichten, die merklich verschieden sind. Die für Schichtdicken von 23—12 $\mu\mu$ gefundenen Werte, in die *Mieschen* Formeln eingesetzt, ergeben eine Übereinstimmung mit der Farbe der roten Goldsole. Bei noch kleineren Teilchen sollten die Sole blau sein. Dem scheint mir zu widersprechen, daß man amikronische Sole (mit Teilchen von 2 $\mu\mu$ Durchmesser) hergestellt hat, die rot gefärbt waren (vgl. S. 692).

[2]) Loc. cit. S. 523.

[3]) Ann. d. Physik (4), **47**, 250 (1915).

[4]) Ann. d. Physik (4), **24**, 1 (1907).

[5]) Siehe *Lüppo-Cramer*, Kolloidzeitschr. **7**, 99 (1910); **8**, 97 (1911); **9**, 73 (1911); **14**, 186 (1914) und *Odén*, Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 682 (1912).

Besondere Aufmerksamkeit verdient die Frage: Wie ändert sich die Farbe kolloider Lösungen bei sehr kleinen Teilchengrößen? Es bedeutet dies nicht ohne weiteres, daß man zur wahren Lösung des kolloid gelösten Stoffes übergeht. Dies wäre nur der Fall, wenn die Micelle dem Lösungsmolekül ähnlich zusammengesetzt wäre, wenn z. B. die Micelle weitgehend aus einem reinen Stoff bestände, die Lösung aus nicht solvatisierten Molekülen desselben Stoffes. *Svedberg*[1]) hat diese Frage planmäßig verfolgt und kam zum Ergebnis, daß in vielen Fällen tatsächlich ein Sol mit möglichst kleinen Teilchen dieselbe Farbe hat wie der gleiche Stoff in molekularer Verteilung, also in molekulardisperser Lösung oder als Dampf. Sole der Alkalimetalle, die er in Äthyläther bereitete, hatten recht ähnliche Farben wie die Dämpfe der betreffenden Metalle (siehe die nachfolgende Tab. 107).

Tabelle 107.

Farbe hochdisperser Sole verglichen mit der Farbe molekulardisperser Gebilde.

Alkalimetall	Farbe des Sols	Farbe des Dampfs
Li	braun	—
Na	purpurviolett	purpur
K	blau	blaugrün
Rb	grünlichblau	grünlichblau
Cs	blaugrün	—

In anderen Dispersionsmitteln sind die Ergebnisse weniger eindeutig, weil in ihnen die eigentliche molekulardisperse Lösung unbekannt ist und man es in den Lösungen mit ganz anderen Lösungsmolekülen zu tun hat. Immerhin bestätigen folgende Beobachtungen das eben Gesagte[2]). Indigo gibt in Alkohol kolloide Lösungen, deren Farbe, spektrokolorimetrisch gemessen, mit sinkender Teilchengröße ganz allmählich in die Farbe der wahren Lösungen des Indigos in Chloroform übergeht. Ähnliches wurde für Selen, Anilinblau, Indophenon und Azophenon nachgewiesen. Auch bei Goldsolen wurde beobachtet, daß bei sehr kleinen Teilchengrößen das Färbevermögen abnimmt, also sich dem der gemischten Lösung von Gold-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1705 (1906).

[2]) *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912. S. 5 u. folg.; Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 624 (1909); **66**, 752 (1909); **67**, 249 (1909); *Svedberg* u. *Pihlblad*, ebendort **74**, 513 (1910); ferner *Svedberg*, Kolloidzeitschr. **4**, 168 (1909); **5**, 318 (1910).

chlorid und Reduktionsmittel nähert; das Absorptionsmaximum, das bei diesem farblosen Gemisch im Ultraviolett liegt, verschiebt sich beim Entstehen des Goldsoles ganz allmählich ins sichtbare Spektralgebiet. Diese Ergebnisse stimmen mit der Folgerung *Maxwell Garnetts*[1]) überein, daß äußerst feinkörnige Metallsole die gleiche Farbe haben sollen, wie der Dampf des betreffenden Metalls, nicht mit der Anschauung *Mies*[2]), nach der von verhältnismäßig großen Teilchen abwärts die Absorption von der Teilchengröße praktisch unabhängig bleiben sollte. Die von *Wo. Ostwald*[3]) betonte Regel, daß sich das Absorptionsmaximum mit steigendem Dispersitätsgrad nach kleinen Wellenlängen verschiebt, gilt nach *Pihlblad*[4]) häufig, aber nicht allgemein.

Das Färbevermögen kolloider Lösungen ist vielfach ungewöhnlich hoch; so ist die tiefgelbe Farbe des As_2S_3-Sols noch in zentimeterdicker Schicht bei einer Konzentration von 1 Teil As_2S_3 in 800 000 Teilen Wasser erkennbar, die dunkelrotbraune Farbe des *Carey Leaschen* Silbersols in der gleichen Schichtdicke bei einer Konzentration von 1 Teil Silber in 5 000 000 Teilen Wasser. Bei roten, amikronischen Goldsolen erwies sich das *Beersche* Gesetz als gültig[5]); ebenso bei monodispersen *Carey Leaschen* Silber- und *Odénschen* Schwefelsolen[6]).

Das Ultramikroskop.

In demselben Verhältnis, in dem die mikroskopische Beobachtung der *Brownschen* Bewegung zur makroskopischen Diffusion, steht die ultramikroskopische Beobachtung zum makroskopischen *Tyndall*-Phänomen. Das Ultramikroskop beruht darauf, daß man das von den einzelnen Kolloidteilchen seitlich abgebeugte *Tyndall*-Licht sichtbar macht. Man kann dies erreichen, indem man einmal die Teilchen stark beleuchtet, denn nach Gleichung (2) S. 521, wächst die Intensität des seitlich abgebeugten Lichts mit der des auffallenden Lichts. Da das vom einzelnen Teilchen seitlich abgebeugte Licht schwach ist, hat man sorgfältig zu vermeiden, daß es durch stärkeres fremdes Licht verdeckt wird. Der Hintergrund muß also dunkel sein. Die beleuchtete Schicht der Kolloidlösung darf nicht zu dick sein, das Sol selbst nicht zu konzentriert, weil sonst die von den einzelnen Teilchen erzeugten Beugungsbilder, sich gegenseitig bedeckend,

---

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. London **205**, 241 u. 251 (1906).
[2]) Ann. d. Phys. (4) **25**, 43f. (1908),
[3]) Kolloidchem. Beiheft. **2**, 447 (1911).
[4]) Loc. cit., S. 525.
[5]) *Rolla*, Atti R. Accad. d. Linc. (5), **19**, I, 141 (1910).
[6]) *Pihlblad*, loc. cit., S. 525.

eine gleichmäßige Aufhellung hervorrufen. Äußerlich erinnert die optische Anordnung des Ultramikroskops an die optischen Verhältnisse in einem dunklen Zimmer, in dem ein schmaler Sonnenstrahl die Stäubchen gegen den dunklen Hintergrund erkennbar macht. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber darin, daß es sich beim Ultramikroskop nicht um reflektiertes, sondern um seitlich abgebeugtes Licht handelt. Ein jedes ultramikroskopisch erkennbare Kolloidteilchen bildet die Spitze eines Lichtkegels, dessen Grundfläche man als Beugungsscheibchen sieht. Die Abbildung des Teilchens ist also nicht ähnlich. Es wird streng genommen zunächst nur seine Anwesenheit nachgewiesen. Allerdings macht sich in krassen Fällen, etwa bei stäbchenförmigen Teilchen, die Gestalt auch im Beugungsbild geltend (vgl. S. 553), aber ein kugelförmiges Teilchen läßt sich nicht von einem würfelförmigen oder oktaedrischen unterscheiden.

Eine obere Grenze für die Verwendbarkeit des Ultramikroskops ist dadurch gegeben, daß, sobald die Teilchen Durchmesser haben, die von der gleichen Größenordnung sind wie die Wellenlänge des sichtbaren Lichts (also etwa 400 $\mu\mu$), eine Reflexion des Lichts an diesen Teilchen statthat; sie leuchten dann sehr stark im Gesichtsfeld des Mikroskops und verdecken mit ihrem Licht das Tyndallicht kleinerer Teilchen. Eine untere Grenze kommt dadurch zustande, daß die Intensität des Tyndallichtes dem Quadrat des Volums der Teilchen proportional ist (siehe Gleichung [2], S. 521). Sind die Teilchen zu klein, als daß sie optisch aufgelöst werden könnten, so wird das Gesichtsfeld infolge des Tyndallichts nur gleichmäßig mehr oder minder stark aufgehellt. An der Auflösungsgrenze zeigt das Tyndallicht oft ein lebhaftes Flimmern. Wie tief diese Grenze liegt, läßt sich schwer allgemein sagen, da es nicht nur auf die Stärke des beleuchtenden Lichtes ankommt, sondern auch darauf, wie stark das Brechungsvermögen der Teilchen von dem des Dispersionsmittels verschieden ist (siehe Gleichung [2], S. 521). Der Unterschied der beiden Brechungskoeffizienten muß genügend groß sein, damit überhaupt ein erhebliches Abbeugen des Lichtes statthat[1]). Sind Kolloidteilchen und Dispersionsmittel in ihrem Brechungsvermögen nur wenig verschieden, so beobachtet man im Ultramikroskop statt der einzelnen Beugungsscheibchen nur eine gleichmäßige schwache Aufhellung. Bei der Mehrzahl der lyophoben Sole — den Solen der Metalle, der Sulfide u. a. m. — ist diese Bedingung einer genügend großen Verschiedenheit im Brechungsvermögen durchaus erfüllt. Sie geben daher ausgezeichnete ultramikroskopische Bilder und gestatten die volle Ausnutzung aller Möglichkeiten, die dies wirksame Werkzeug bietet. Man kann damit rech-

[1]) *Wo. Ostwald*, Kolloidzeitschr. **11**, 290 (1912).

nen, daß man Teilchen von etwa 10 $\mu\mu$ Durchmesser noch erkennen kann. Wieviel ungünstiger es in dieser Hinsicht bei den lyophilen Solen steht, wird später (S. 772) erörtert werden.

Die Farbe der Teilchen im Ultramikroskop entspricht natürlich der Farbe des seitlich ausgestrahlten Tyndallichts; isolierende Teilchen strahlen ein bläuliches Licht aus, kleine Goldteilchen in roten Goldsolen ein grünes, größere in blauen ein bräunliches usw.

Von den verschiedenen Formen, in denen das Utramikroskop verwendet wird, mögen folgende besprochen werden: Das ursprünglich von *Siedentopf* und *Zsigmondy*[1]) zuerst gebaute Instrument war ein Spaltultramikroskop. Bei diesem steht die Richtung des beleuchtenden Lichts senkrecht zu der

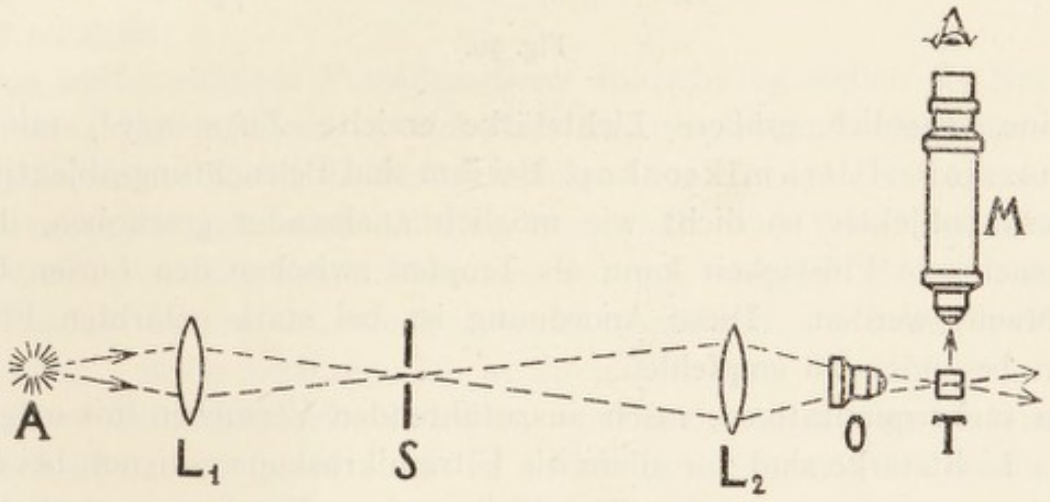


Fig. 89.

Beobachtungsrichtung (siehe Fig. 89). Zur Beleuchtung dient eine kräftige Lichtquelle A, Sonnenlicht oder eine selbstregulierende Bogenlampe; deren Licht fällt durch eine Linse L_1 auf einen wagerechten Spalt S, von dem durch die Linse L_2 und das Beleuchtungsobjektiv O ein stark verkleinertes Bild in das Innere des Troges T geworfen wird; dieser enthält die zu untersuchende kolloide Lösung. Das Beobachtungsmikroskop M wird so eingestellt, daß dieses Spaltbild in die Mitte des Gesichtsfeldes fällt. Das Sol befindet sich in einem mit Quarzfenstern versehenen Trog nach *W. Biltz*[2]) (siehe Fig. 90), der eine bequeme Erneuerung der Flüssigkeit, Reinigung usw. gestattet, ohne daß man die Einstellung zu ändern braucht. Der Vorteil des Spaltultramikroskops liegt namentlich darin, daß man verhältnismäßig leicht die Größe des beleuchteten Feldes aus den Ausmaßen des

[1]) Loc. cit., S. 2.

[2]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss., Göttingen 1904, Heft 4, Frau *Gatin-Gružewska* u. *W. Biltz*, Pflüg Arch. **105**, 115 (1904).

Spalts und der optischen Anordnung bestimmen kann, was für quantitative Aufgaben, wie das Auszählen von Teilchen, wichtig ist. Der Beobachtungstrog ist ferner ziemlich geräumig, so daß man das Verhalten der Kolloidteilchen unabhängig von dem Einfluß der Wände verfolgt. Der optische Aufbau ist nicht ganz einfach, die Lichtstärke könnte größer sein.

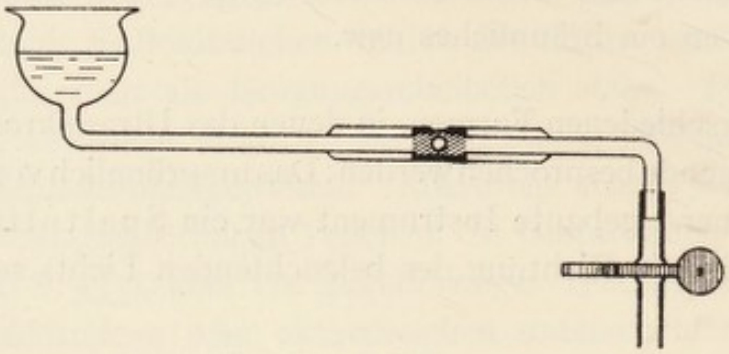


Fig. 90.

Eine erheblich größere Lichtstärke erzielte *Zsigmondy*[1]) mit dem Immersions-Ultramikroskop. Bei ihm sind Beleuchtungsobjektiv und Mikroskopobjektiv so dicht wie möglich aneinander geschoben, die zu untersuchende Flüssigkeit kann als Tropfen zwischen den Linsen beider angebracht werden. Diese Anordnung ist bei stark gefärbten Flüssigkeiten besonders zu empfehlen.

Zu mehr qualitativen, rasch auszuführenden Versuchen mit möglichst großer Lichtstärke sind vor allem die Ultramikroskope geeignet, bei denen das Einschieben eines Kondensors genügt, um die erforderliche seitliche Beleuchtung der Kolloidteilchen zu erzielen. Bei diesen stehen Beleuchtungs- und Beobachtungsrichtung nicht senkrecht aufeinander, sondern liegen in einer Richtung. Nur wird durch den Kondensor erreicht, daß das beleuchtende Licht nicht unmittelbar ins Mikroskop gelangt, sondern nur seitlich die kolloide Lösung beleuchtet.

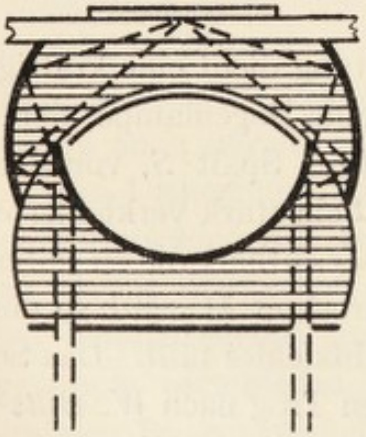


Fig. 91.

Als Beispiel sei das Kardioidultramikroskop kurz betrachtet[2]). Man wirft das Licht einer kräftigen, selbst regulierenden Bogenlampe, das durch eine Linse parallel gerichtet ist, in der üblichen Weise mit einem Spiegel durch den Kardioidkondensor ins Mikroskop hinein (siehe Fig. 91).

---

[1]) Physik. Zeitschr. **14**, 974 (1913); *Zsigmondy* u. *Bachmann*, Kolloidzeitschr. **14**, 281 (1914).

[2]) *Siedentopf*, Ber. d. deutsch. physik. Ges. **12**, 6 (1910).

Der Kondensor ist in der Mitte lichtundurchlässig, so daß von diesem Licht nichts ins Mikroskop eintritt. Es durchläuft vielmehr einen schmalen ringförmigen Raum und wird von den Kondensorflächen so reflektiert, daß es beim Austritt, sich in einem Punkt durchkreuzend, den Raum unterhalb des Mikroskopobjektivs durchsetzt; dabei tritt es in einem so flachen Winkel aus, daß von ihm nichts unmittelbar in dieses gelangt. Es durchsetzt vielmehr die Kammer, die die kolloide Lösung enthält. Diese Kammer besteht aus einem Objektträger und einem Deckglas, beide aus Quarzglas, zwischen denen sich das Sol in einer 1—2 μ dicken Schicht befindet. Objektträger und Deckglas lassen sich mit Reinigungsflüssigkeiten, Wasser, Alkohol und schließlich durch Ausglühen in der Flamme eines Bunsenbrenners sehr sorgfältig reinigen. Dies ist nötig, weil sonst durch Stäubchen u. dgl. reflektiertes Licht ins Mikroskop selbst gelangt.

Den obenerwähnten Vorteilen dieser Einrichtung stehen als Nachteile gegenüber, daß bei dem verwickelten Lichtweg quantitative Messungen weniger einfach sind, da die Kolloidteilchen den Wänden der Kammer stets verhältnismäßig nahe sind. Ebenso lassen sich etwa Versuche, bei denen man die Einwirkung des elektrischen Stromes oder des Magnetfeldes auf die Teilchen untersucht, weniger leicht ausführen als beim Spaltultramikroskop. Beide ergänzen sich in ihren Vorzügen.

Andere Dunkelfeldbeleuchtungen, vor allem unter Verwendung von Paraboloidkondensatoren, sind von *Cotton* und *Mouton*[1]), *v. Ignatowsky*[2]), *Jentzsch*[3]) u. a. für Ultramikroskope angewandt worden.

Die Kataphorese in lyophoben Solen.

Das Wesentliche über die Kataphorese in lyophoben Solen ist bereits früher erörtert worden (vgl. S. 331). Bei den elektrokratischen Solen hängt die Beständigkeit ja wesentlich von elektrischen Einflüssen ab und sie haben deshalb ausgeprägte Ladungen. Sie erweisen sich also als günstige Beispiele für die Kataphorese. Je nachdem die Teilchen positiv geladen zum negativen Pol wandern oder negativ geladen zum positiven, unterscheidet man positive und negative lyophobe Sole.

Unter gewöhnlichen Herstellungsbedingungen sind die Sole von einer Reihe von Hydroxyden und Oxyden stets positive Sole; so die des Aluminiumhydroxyds, Eisenhydroxyds, Cerihydroxyds, des Kupferhydroxyds

[1]) Compt. rend. **136**, 1657 (1903). Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques. Paris 1906.

[2]) Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie **26**, 387 (1909).

[3]) Verhandl. d. deutsch. physik. Ges. **12**, 975, 992 (1910).

(durch Zerstäuben von Kupferelektroden erhalten), des Quecksilberoxyds (durch Zerstäuben von Quecksilber erhalten), des Uranooxyds[1]). Negative Sole bilden die überwiegende Mehrzahl, z. B. die des Schwefels, Selens, Tellurs, Silbers, Goldes, Platins und der Platinmetalle, Arsentrisulfids, Antimontrisulfids, Quecksilbersulfids und anderer Sulfide, Molybdänpentoxyds, Vanadinpentoxyds u. a. Die Kataphorese ist meist makroskopisch mit der Anordnung von *Burton* (siehe S. 331) gemessen worden. Weit genauer ist die Messung der Geschwindigkeit einzelner Teilchen mikroskopisch oder ultramikroskopisch, namentlich in der von *Svedberg* und *Andersson* (vgl. S. 333) ausgearbeiteten Form. Allerdings setzt dieses Verfahren voraus, daß man die Teilchen einzeln ultramikroskopisch sehen kann. Da dies bei vielen Solen nicht der Fall ist, so wird man immer wieder makroskopische Anordnungen benutzen müssen. Bei den lyophoben Solen unterscheidet sich das Sol fast in allen Fällen im Aussehen so stark vom Dispersionsmittel, daß man eine genügend scharfe Grenzfläche zwischen beiden erzeugen und deren Bewegung im *Burtonschen* Rohre verfolgen kann. Bei den lyophilen Solen ist dies häufig nicht der Fall, so daß man ähnlich wie bei dem Messen der Überführungszahl zum analytischen Bestimmen der Konzentration der dispersen Phase in dem Elektrodenraum schreiten muß (vgl. S. 774).

Auch bezüglich des Sinnes der Ladung von Kolloidteilchen ist das Wichtigste schon auf S. 347 erörtert worden. Man hat es natürlich mit dem elektrokinetischen Potentialsprung ζ zu tun, und es wird bei einem einfachen Verlauf der ζ-Kurve (Kurve 1, Fig. 48, S. 342) eine Symbasie mit dem ε vorhanden sein. Das träge Ion ist fest mit der festen Wand der Micelle verbunden, während das bewegliche Ion in der äußeren beweglichen Wasserschicht überwiegt. Die Natur des aktiven Elektrolytrestes erlaubt häufig einen Schluß auf die in Frage kommenden trägen und beweglichen Ionen. Wie man später sehen wird, ergibt sich das bewegliche Ion meist eindeutig bei der Koagulation. Es ist dasjenige Ion, das dabei im Austausch gegen ein Ion des koagulierenden Elektrolyten an die Lösung abgegeben wird. Beim Fe_2O_3-Sol ist das bewegliche Ion sicher meist das Cl'-Ion[2]); das träge Ion ist entweder Fe'''-Ion oder das Ion eines basischen Ferrichlorides. Beim Al_2O_3-Sol, das nach *Crum*[3]) durch Hydrolyse des Azetats hergestellt wird, ist entsprechend wahrscheinlich das Azetation das bewegliche Ion, Al'''-Ion oder ein basisches komplexes

[1]) *Samsonow*, Kolloidzeitschr. **8**, 96 (1911).
[2]) *Linder* u. *Picton*, Journ. Chem. Soc. London **87**, 1906 (1905).
[3]) Lieb. Ann. **89**, 156 (1854).

Ion das träge. Dies ergibt die positive Ladung der beiden Sole. Auf Grund der Koagulation erweist sich beim As_2S_3-Sol das H'-Ion als bewegliches Ion[1]), ein komplexes Sulfidion ist wahrscheinlich das träge, woraus die negative Ladung folgt.

Man kann mit *Zsigmondy*[2]) diejenigen Bestandteile, die den durch die Ionen aufgeladenen Komplex darstellen, umrahmend auszeichnen, während außerhalb der Umrahmung die Ionen geschrieben sind; unmittelbar an der Umrahmung das festgebundene, träge Ion — vorausgesetzt, daß es bekannt ist, weiter außerhalb das bewegliche Ion. Die Micelle des Fe_2O_3-Sols würde also durch einen Ausdruck

$$\boxed{\begin{matrix} Fe_2O_3 \\ H_2O, Cl \end{matrix}}\cdot Cl'$$

dargestellt werden; d. h. das große Ion der Micelle enthält viel Fe_2O_3, reichlich Wasser und Cl (vgl. S. 511); das träge Ion ist nicht sicher bekannt (vielleicht Fe'''-ion), das bewegliche Ion ist Cl'-Ion. Das Wasser muß man in die Formel eigentlich stets einfügen, da wir es ja nach der Theorie der Elektrokinese immer mit einem ζ zu tun haben, d. h. mit der Ladung einer fest an der Micelle haftenden Wasserhaut gegen eine äußere bewegliche Wasserschicht. Man könnte bei wenig hydratisierten Micellen, wie denen der Metalle, vielleicht auch der Sulfide, dies Wasser als selbstverständlich weglassen; oder vielleicht besser, es in der Formel für die stark hydratisierten Micellen, wie denen der Hydroxyde, unterstreichen. Die Formel für die Micelle des As_2S_3-Sols wäre also

$$\boxed{As_2S_3}\,S''(H')_2 \text{ oder } \boxed{\begin{matrix} As_2S_3 \\ H_2O \end{matrix}}\,S''(H')_2,$$ die des Fe_2O_3-Sols $$\boxed{\begin{matrix} Fe_2O_3 \\ \underline{H_2O}, Cl \end{matrix}}\cdot Cl'.$$

Bei den Metallsolen ist die Formel noch sehr unsicher; bei den von *Kohlschütter*[3]) untersuchten Silbersolen könnte man vielleicht schreiben

$$\boxed{\begin{matrix} Ag \\ Ag_2O, H_2O \end{matrix}}\,'H'.$$

Diese Formeln haben unverkennbare Ähnlichkeit mit den *Wernerschen*, eine Ähnlichkeit, die wohl mehr als eine bloß äußere ist. In Grenzfällen

[1]) *Freundlich* u. *W. Neumann*, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 538 (1909).

[2]) Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905. S. 168; siehe auch *Malfitano*, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 232 (1910); *Lottermoser*, ebendort **70**, 239 (1910).

[3]) Loc. cit. S. 508.

hat man sicher einen Übergang von der lockeren Bindung einer austauschenden Adsorption zu der festeren eines *Wernerschen* Salzes mit dem Ion in der äußeren Wirkungssphäre.

Die auf S. 350 erörterte Abhängigkeit der elektrokinetischen Erscheinungen von den in der Lösung vorhandenen Elektrolyten ist natürlich gleichfalls bei der Kataphorese vorhanden und ist auch ausgemacht an hydrophoben Solen geprüft worden. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß beim positiven *CuO*-Sol *Burton* alle die charakteristischen Eigenschaften (Einfluß der Wertigkeit des Anions usf.) bestätigt hat (vgl. S. 357).

Auf S. 533 wurde betont, daß die bis dahin bekannten hydrophoben Sole durchaus eindeutig gegebene Ladungen tragen. Dem scheinen Versuche von *Malarski*[1]) zu widersprechen. Er fand, daß bei manchen Solen bloßes Filtrieren durch Filtrierpapier, Glaswolle u. dgl. genügt, um sie umzuladen. Aber das von ihm untersuchte Sol war eins besonderer Art: Ein Eisenhydroxydsol, das er durch Zerstäuben von Eisendraht nach dem Verfahren von *Bredig* erhielt (vgl. S. 699). Hier hat man — wie oben beim *Ag*-Sol erörtert worden — Micellen, in denen das Eisen nur zum Teil oxydiert ist. Man kann sie vielleicht durch eine Formel

$$\boxed{\begin{matrix} Fe \\ Fe_2O_3, H_2O \end{matrix}} \cdot OH'$$

darstellen. Ist die Fe_2O_3-Menge klein genug, so kann sie sich beim Filtrieren zwischen den Micellen und dem Filter verteilen und dadurch so stark abnehmen, daß sie nicht mehr genügt, die Micellen positiv zu laden. Diese Auffassung wird durch weitere Versuche *Malarskis* bestätigt. Er fand nämlich, daß, wenn man ein *Ag*-Sol durch Aluminiumsalze umlädt, auch dies positiv umgeladene Sol, bei dem man sich also auf dem Gebiet *CDE* der ζ-c-Kurve (vgl. Kurve 5, Fig. 49, S. 350) befindet, durch Filtrieren wieder negativ laden kann. Offenbar hat man hier wieder die Verteilung eines Adsorptivs, des Aluminiumions, zwischen zwei Adsorbentien, den Silberteilchen und dem Filter, und ein dadurch hervorgerufenes Auftreten des umladenden Einflusses.

Wie man sieht, setzt diese Umladung durch Filtrieren die Anwesenheit kleiner Mengen umladender Ionen voraus. Da die Umladung keineswegs so leicht vor sich geht (siehe S. 356) — es sind in der Regel nur hochwertige oder stark adsorbierbare Ionen dazu befähigt —, so ist verständlich, daß

[1]) Kolloidzeitschr. **23**, 113 (1918).

die in der üblichen Weise hergestellten hydrophoben Sole durchaus eindeutig gegebene Ladungen tragen. Immerhin bleibt es empfehlenswert, sich öfters durch Messen der Kataphorese von der Ladung eines in Untersuchung befindlichen Soles zu überzeugen.

Die elektrische Ladung eines Kolloidteilchens.

Aus der Formel für die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit (Gleichung [8], S. 331)

$$u = \frac{\zeta H D}{4\pi\eta} \tag{1}$$

läßt sich die Potentialdifferenz der Doppelschicht ζ berechnen, die zwischen der fest an dem Kolloidteilchen haftenden Wandschicht und der äußeren Flüssigkeit besteht. Betrachtet man ein Kolloidteilchen als einen kugelförmigen Kondensator, so gilt

$$\zeta = \frac{e(r_1 - r)}{D r r_1} = \frac{e\delta}{Dr(r+\delta)}. \tag{2}$$

Hier ist e die Ladung des einzelnen Teilchens, r der Radius der Kugelschale und der inneren Belegung, r_1 der der äußeren Belegung, δ der Abstand der beiden Belegungen.

In Gleichung (1) kommt die Größe der Teilchen nicht vor. Für Teilchen aus einem und demselben Stoff ist also die Wanderungsgeschwindigkeit von der Größe unabhängig; obwohl mit wachsender Größe die Reibung zunimmt, bleibt u unverändert, weil auch die Ladung größer wird. Bemerkenswert ist nun, daß sich auch u für verschiedene Stoffe nicht stark unterscheidet, wie schon auf S. 349 hervorgehoben wurde. Sein Wert liegt meist, je elektrolytfreier man das Dispersionsmittel nehmen kann, in der Gegend von $3-5 \cdot 10^{-4}$ cm/sec auf das Volt/cm. Dies geht aus Tab. 81, S. 349 hervor. Aber nicht genug damit: Diese Wanderungsgeschwindigkeit der Kolloidteilchen hat dieselbe Größe wie die Wanderungsgeschwindigkeit der meisten Ionen, von $H^{\cdot}$- und OH'-Ion abgesehen, wie schon *v. Smoluchowski*[1]) hervorgehoben hat. So berechnet sich die Wanderungsgeschwindigkeit des $Na^{\cdot}$-Ions bei 18° zu $4{,}4 \cdot 11^{-4}$ cm/sec für das Volt/cm, die des $K^{\cdot}$-Ions zu $6{,}7 \cdot 10^{-4}$. Es gilt also in gewissem Umfange der Satz: Die große Mehrzahl der in wäßriger Lösung auftretenden Elektrizitätsträger, Ionen oder Micellen, deren Radien in einem Bereich von 10^{-8} bis 10^{-2} cm liegen, haben sehr nahe gleiche Wanderungsgeschwindigkeit.

Für die Kolloidteilchen folgt dann aus Gleichung (1), daß sie alle ein nahezu gleiches Potential haben; ζ beträgt 50—70 Millivolt. Dies ist aber,

[1]) Loc. cit., S. 327.

wie *v. Hevesy*[1]) gezeigt hat, auch das Potential, zu dem man sich die Ionen aufgeladen denken kann. Betrachtet man sie ebenfalls als Kondensatoren, so muß man den äußeren Beleg der Doppelschicht in unendlicher Entfernung annehmen, da ja Kationen und Anionen in verdünnter Lösung sozusagen unendlich weit voneinander entfernt sind[2]). Es gilt also statt Gleichung (2) die Formel für die Ladung einer isolierten Kugel

$$\zeta = \frac{e}{Dr}. \qquad (3)$$

Nimmt man einen Wert von $2-3 \cdot 10^{-8}$ cm als wahrscheinlichen Radius eines Ions, so erhält man für ζ einen Wert von 60—90 Millivolt. Man kann also mit *v. Hevesy* auch den weiteren Satz vertreten: Eine große Mehrzahl von Elektrizitätsträgern, Ionen wie Kolloidteilchen, laden sich in Wasser auf das gleiche Potential von 70 Millivolt auf.

Übrigens geht Gleichung (2) für kleine Radien in Gleichung (3) über. Nimmt man die Dicke der diffusen Doppelschicht gleich einigen $\mu\mu$ an — *v. Hevesy* wählt 5 $\mu\mu$ (vgl. S. 338) —, so kann man kleine Werte von r neben δ vernachlässigen, und es ergibt sich Gleichung (3) aus Gleichung (2). Ist das Potential ζ konstant, so ist auch das Verhältnis $\frac{e}{r}$, d. h. das Verhältnis von Ladung zu Radius bei Ionen und kleinen Kolloidteilchen konstant.

Tabelle 108.

Radius und Ladung von Ionen und Kolloidteilchen.

r (in $\mu\mu$)	e nach der Gleichung $e = \zeta D r$ für Ionen (in Elektronen)	e nach der Gleichung $e = \frac{\zeta D r (r+\delta)}{\delta}$ für Kolloidteilchen (in Elektronen)
0,24	1	1
0,48	2	2,2
0,72	3	3,3
0,96	4	4,6
1,2	5	6,0
2,4	10	14,3
12	50	164
24	100	550
240	1000	47 300

[1]) Kolloidzeitschr. **21**, 129 (1917).

[2]) Siehe auch *v. Smoluchowskiin, Graetz*, Handb. d. Elektr. II, 2, S. 384.

Bei großen Kolloidteilchen kann man δ neben r vernachlässigen, und es wird demgemäß nach Gleichung (2) $\frac{e}{r^2}$ konstant.

Die vorstehende Tabelle nach *v. Hevesy* zeigt zahlenmäßig das Anwachsen des e mit wachsendem r für Ionen (Gleichung [3]) und Kolloidteilchen (Gleichung [2]) und bestätigt die eben erörterten Gesetzmäßigkeiten. Es wurde, wie gesagt, $\zeta = 0{,}07$ Volt, $D = 81$, $\delta = 5$ $\mu\mu$ und die Ladung des Elektrons gleich $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ genommen.

Die Folgerungen, die sich aus diesen Regelmäßigkeiten für Kolloidteilchen und Ionen ergeben, sind einander vielfach entgegengesetzt. Die Kolloidteilchen haben eine gegebene Größe; sie müssen also in Lösung eine solche Ladung aufnehmen, daß ζ einen Wert von etwa 70 Millivolt erreicht. Die Ionen sind dagegen mit ihren Ladungen in den festen Elektrolyten vorgebildet. Sie müssen also, wenn sie zu klein sind, bei der Auflösung des festen Elektrolyten umgekehrt so viel Lösungsmittel an sich nehmen, daß die richtige Größe und damit das richtige Potential erzielt wird. Sind sie dagegen von vornherein zu groß, wie etwa die Ionen der hochmolekularen organischen Stoffe, so ist das Potential und ihre Wanderungsgeschwindigkeit entsprechend kleiner. Eine besondere Stellung nimmt das $H^{\cdot}$-Ion ein. Nach dem Atombild von *Rutherford* und *Bohr* (vgl. S. 51) besteht ein Wasserstoffatom aus einer positiven Ladung, umkreist von einem Elektron. Das $H^{\cdot}$-Ion ist ein H-Atom, das sein Elektron verloren hat. Es ist also einfach ein geladener Atomkern und hat einen Radius von rund 10^{-13} cm. Daß bei einer so geringen Größe die Geschwindigkeit des $H^{\cdot}$-Ions entsprechend viel größer ist, leuchtet ein. Man hätte sie vielleicht noch größer eingeschätzt, aber es wird dieser punktförmige geladene positive Kern zweifellos auch Wassermoleküle mitschleppen. Das $H^{\cdot}$-Ion ist also eine besondere Art von Elektrizitätsträger. Auch das OH'-Ion wird gemäß seiner Geschwindigkeit einen erheblich kleineren Durchmesser haben als die gewöhnlichen Ionen. Viele weitere Ergebnisse von *v. Hevesy*, die namentlich die Hydratation und Größe der Ionen betreffen, gehören nicht eigentlich zur Kolloidchemie[1]).

[1]) Es sei hier bemerkt, daß auch eine ganz andere Deutung der außergewöhnlichen Beweglichkeit des $H^{\cdot}$- und OH'-Ions möglich ist und von *Ghosh* (vgl. S. 68) und schon früher von *Danneel* [Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 249 (1905)] und von *Hantzsch* u. *Caldwell* [Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 575 (1907)] vertreten wurde. $H^{\cdot}$- und OH'-Ion sind gerade die Ionen, die aus dem Lösungsmittel stammen, und es könnte sein, daß etwa durch den Zusammenstoß zwischen ihnen und den Molekülen des Lösungsmittels, H-Atome und OH-Gruppen immer von neuem ionisiert werden; dadurch wird eine Überführung von La-

Nur ein Punkt sei noch berührt: Es könnte merkwürdig erscheinen, daß man ohne weiteres bei den Ionen ein Potential ζ annimmt, das doch im Grund eine Schicht des Lösungsmittels als innere Belegung voraussetzt. Dies wäre nur richtig, wenn die Ionen durchweg mit einer Hülle des Lösungsmittels umgeben wären, wie es *Kohlrausch*[1]) von vornherein annahm. Dafür sprechen aber nun auch ganz andere Erfahrungen. *Walden*[2]) fand, daß die Leitfähigkeit eines Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln bei unendlicher Verdünnung der Zähigkeit des reinen Lösungsmittels umgekehrt proportional ist. Dies ist nur verständlich, wenn bei der Bewegung der Ionen in der Flüssigkeit sich Flüssigkeit an Flüssigkeit reibt, wenn also in der Tat die Ionen mit derartigen Hüllen des Lösungsmittels umgeben sind.

Die Leitfähigkeit lyophober Sole.

Die Leitfähigkeit lyophober Sole ist wiederum eine Eigenschaft, die sich schwer eindeutig messen läßt, da der Einfluß, der von den Teilchen selbst herrührt, nicht leicht von dem zu sondern ist, den die im Sol enthaltenen Elektrolyte ausüben. Jedenfalls hat man neben der gewöhnlichen Leitfähigkeit der Elektrolyte noch jene durch die Kataphorese der Teilchen bedingte Leitfähigkeit, wie sie auf S. 337 erörtert wurde. Für letztere gilt die auf S. 338 angegebene Formel

$$\lambda_\omega = \frac{4\pi\eta\nu r(r+\delta)u^2}{N\delta}. \qquad (1)$$

Die Zahl der Teilchen im Kubikzentimeter ν ist namentlich wichtig für die Größe von λ_ω, und ν wächst stark mit sinkendem Teilchenradius; dessen Einfluß in der Größe ν überwiegt den Umstand, daß r unmittelbar mit dem entgegengesetzten Einfluß auf das λ_ω in die Formel eingeht. Die Größen η, δ und u sind verhältnismäßig weniger veränderlich[3]).

Um ein Bild davon zu geben, welchen Wert λ_ω annehmen kann, finden sich in Tab. 109 einige von *v. Hevesy*[4]) für verschiedene r berechnete λ_ω-

dungen bedingt, die sich der gewöhnlichen *Grotthusschen* Leitfähigkeit überlagert und die eine ungewöhnlich große Wanderungsgeschwindigkeit jener Ionen vortäuscht.

[1]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. **26**, 572 (1902).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 207 (1906).

[3]) Angenähert gilt, worauf *Nordenson* [Kolloidzeitschr. **16**, 65 (1915)] hinweist, für die Leitfähigkeit von dispersen Systemen, die die gleiche Stoffmenge in verschiedener disperser Verteilung enthalten, daß sich die Leitfähigkeiten umgekehrt verhalten wie die Quadrate der Teilchenradien.

[4]) Kolloidzeitschr. **21**, 136 (1917).

Werte, und zwar für ein Goldsol, das 1 g im Liter enthält, und dessen Teilchen eine Wanderungsgeschwindigkeit u von etwa $5{,}2 \cdot 10^{-4}$ cm/sec bei einem Potentialgefälle von 1 Volt/cm haben; δ wird gleich 5 $\mu\mu$ angenommen. Es liegen keine Messungen vor, die ein Prüfen der Formel (1) gestatten.

Tabelle 109.

Durch die Micellen hervorgerufene Leitfähigkeit λ_ω in einem Goldsol bei gleichem Gehalt, aber veränderlicher Teilchengröße.

r (in $\mu\mu$)	ν	e[1] (in Elektronen)	λ_ω (in reziproken Ohm)
1	$1{,}2 \cdot 10^{16}$	5	$0{,}5 \cdot 10^{-5}$
10	$1{,}2 \cdot 10^{13}$	120	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$
100	$1{,}2 \cdot 10^{10}$	8350	$8{,}4 \cdot 10^{-9}$

Nach *Nordenson*[2]) kann man abschätzen, daß bei den meisten Metallsolen die beobachtete kleine Leitfähigkeit von Elektrolytresten herrührt. Er bezieht sich namentlich auf die Messungen von *Whitney* und *Blake*[3]) an Gold- und Platinsolen und auf die von *Burton*[4]) an Gold- und Silbersolen. Ähnliches dürfte für die Messungen *Kohlschütters*[5]) an Silbersolen gelten.

Sehr viel größere Leitfähigkeiten hat man bei Solen von Hydroxyden und Salzen[6]) (Fe_2O_3, ThO_2, Berlinerblau) gefunden. Bei diesen begegnet man der Schwierigkeit, daß man nicht weiß, wie groß die Micellen sind. *Nordenson* hält es für wahrscheinlich, daß ein möglicherweise sehr kleiner Bruchteil äußerst kleiner Teilchen, die gemäß der eben erörterten Theorie eine erhebliche Leitfähigkeit verursachen könnten, sie tatsächlich bedingen. *Pauli* und *Matula*[7]) rechnen demgemäß mit einer großen Beweglichkeit der kolloiden Ionen im Fe_2O_3-Sol. Hier würde sich also schon die große

[1]) Siehe Tab. 108, S. 538.

[2]) Loc. cit., S. 540.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1339 (1904).

[4]) Phil. Mag. (6), **12**, 475 (1906).

[5]) Loc. cit., S. 508.

[6]) *J. Duclaux*, Journ. d. Chim. Phys. **7**, 405 (1909); ferner auch u. a. *Maffia*, loc. cit., S. 508; *Pauli* und *Matula*, loc. cit., S. 508. Merkwürdig ist die von den letztgenannten Forschern erwähnte Tatsache, daß beim Fe_2O_3-Sol die Leitfähigkeit beim Altern so stark zunimmt. Da sie beim frischen Sol die Cl'-Ionkonzentration nicht bestimmen konnten, bleibt allerdings fraglich, ob es sich nicht um eine Abgabe von Ionen aus den Micellen handelt.

[7]) Loc. cit., S. 508.

Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidionen äußern, wie sie bei den hydrophilen Solen vielfach zutage tritt (vgl. S. 776).

Gelänge es, λ_ω einwandfrei zu messen, so könnte man nach Gleichung (1) auf einem neuen Wege die *Loschmidtsche* Zahl N bestimmen.

Mit der Leitfähigkeit hängt, worauf *Whitney* und *Blake*[1]) hinweisen, noch folgende Erscheinung zusammen: Verfolgt man die Kataphorese makroskopisch, namentlich in der *Burtonschen* Anordnung, bei der das Sol zunächst an das reine Dispersionsmittel grenzt und die Kolloidteilchen dann mit einer scharfen Trennungsfläche nach abwärts wandern, so fällt einem auf, wie die ursprünglich ziemlich unscharfe Trennungsfläche Sol-Wasser haarscharf wird, sobald der Strom eingeschaltet ist, und sie bleibt scharf, während die Teilchen beim Hinabwandern reines Dispersionsmittel hinter sich lassen. Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit u ist dem äußeren Potentialgefälle proportional (siehe Formel [8], S. 331). Dies Potentialgefälle ist um so größer, je kleiner die Leitfähigkeit ist. Nun ist die Leitfähigkeit oberhalb des Sols kleiner als im Sol. Einmal ist ja ursprünglich reines Wasser darüber geschichtet worden, dann hat die zurückbleibende intermicellare Flüssigkeit eine kleinere Leitfähigkeit als das Sol, in dem die Micellen ja die Leitfähigkeit erhöhen; bei den Versuchen von *Whitney* und *Blake* betrug z. B. die Leitfähigkeit der intermicellaren Flüssigkeit $3{,}7 . 10^{-6}$ reziproke Ohm, die des Sols $12{,}7 . 10^{-6}$. Infolge des größeren Potentialgefälles werden sich etwa zurückgebliebene Kolloidteilchen rascher bewegen, sie werden in das Sol sozusagen hineingezogen, und dadurch entsteht die scharfe Trennungsfläche.

Verwandt mit dieser Erscheinung dürfte ein von *J. Stock*[2]) beschriebener Vorgang sein: Quarzpulver, das in Nitrobenzol oder Äther hinabsinkt, tut dies unter Umständen als eine zusammenhängende Masse, die eine scharfe Grenze gegen die oben zurückbleibende Flüssigkeit bildet. *J. Stock* bemerkt, daß die Fallgeschwindigkeit eines Teilchens in der freien Flüssigkeit größer sein muß als in der Suspension; denn die durch das Fallen der Teilchen erzeugte Potentialdifferenz bedingt eine kataphoretische Bewegung der Teilchen, die sie zu heben sucht, also der Fallbewegung gerade entgegengesetzt ist. Ein Abschätzen dieses Einflusses führt allerdings zum Ergebnis, daß sich die Teilchengröße und die mehr oder minder große Gleichkörnigkeit deutlich geltend machen müßten; nur bei einer ziemlich gleichkörnigen Suspension könnte der Vorgang auftreten. Bei diesen Versuchen war der Unterschied in der Korngröße zu

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1348 (1904).

[2]) Bull. d. l'Acad. d. Scienc. d. Cracov. 1914, S. 101 u. folg.

groß, und diese Erklärung daher nicht ohne weiteres erlaubt. Unverkennbar war aber, daß das Potentialgefälle die Erscheinung beeinflußte. Sie trat nur auf, wenn die Suspension genügend konzentriert war, und somit das beim Fallen der Teilchen erzeugte Potentialgefälle genügend groß. Erniedrigte man das Potentialgefälle, indem man die Flüssigkeit besser leitend machte — indem man z. B. im Äther Kolophonium auflöste —, so konnte man den Vorgang zum Verschwinden bringen.

Die magnetischen Eigenschaften hydrophober Sole.

Planmäßig sind diese noch nicht untersucht worden. Es verdient aber erwähnt zu werden, daß nach *W. Hagen*[1]) das Fe_2O_3, das in kolloider Verteilung auftritt, eine besonders kleine magnetische Suszeptibilität hat.

Die Größe der Kolloidteilchen.

Das Ultramikroskop erlaubt es, die Größe der Kolloidteilchen zu bestimmen. Nicht unmittelbar, denn man hat ja keine regelrechte Abbildung, aber mittelbar auf verschiedenen Wegen[2]). Einmal, indem man die Zahl der Teilchen in einem bekannten Volumen des Sols bestimmt, Versuche, wie sie schon früher (vgl. S. 471) erörtert wurden. Die im Kubikzentimeter enthaltene Zahl der Teilchen sei ν. Auf analytischem Wege ergibt sich die Gesamtmenge der dispersen Phase, also auch die in einem Kubikzentimeter enthaltene Menge m. Ist die Dichte ϱ, so ist das Volumen des einzelnen Teilchens

$$v = \frac{m}{\nu \varrho}. \qquad (1)$$

Das Verfahren setzt voraus, daß die Teilchen möglichst gleich groß sind, und daß nicht zu viele Teilchen da sind, die unterhalb der Grenze ultramikroskopischer Sichtbarkeit liegen. Ist das letztere der Fall, so ergibt sich das Volumen als zu groß. Da aber die Masse sehr stark mit sinkender Größe abnimmt, so ist der hierdurch bedingte Fehler nur beträchtlich, wenn diese sehr kleinen Teilchen recht zahlreich sind. Fehler können auch in der analytischen Bestimmung stecken. Man muß sicher gehen, daß der Stoff, den man bestimmt, ausschließlich in den Kolloidteilchen vorhanden, nicht etwa daneben zum Teil gelöst ist; so ist z. B. bei den Goldsolen vielfach neben den Goldteilchen auch in merkbarer Menge Au'''-Ion enthalten[3]).

[1]) Kolloidzeitschr. **13**, 4 (1913).
[2]) *Siedentopf* u. *Zsigmondy*, Ann. d. Phys. (4) **10**, 16 u. folg. (1903).
[3]) Siehe *Steubing*, loc. cit., S. 523.

Haben die Teilchen eine lebhafte *Brownsche* Bewegung, so bedarf man zur Bestimmung des ν einer sehr großen Zahl von Messungen (vgl. S. 505). Es ist dann bequemer, statt der Zahl der Teilchen mit Hilfe eines Okularmikrometers im Ultramikroskop den mittleren Teilchenabstand x zweier Teilchen zu bestimmen. Im Raum x^3 ist dann ein Teilchen enthalten. In einem Kubikzentimeter demgemäß $\frac{1}{x^3}$ Teilchen. Es ist also

$$v = \frac{m x^3}{\varrho}. \tag{2}$$

Die Voraussetzungen für diese Messungen sind sonst die gleichen wie für das erste Verfahren.

Angenähert läßt sich auch das Volum eines Teilchens in einem gleichkörnigen Sol mit Hilfe des Tyndallichtes bestimmen, dessen Intensität man mit dem Tyndallmeter messen kann[1]). Faßt man die konstanten Größen zusammen, so kann man Gleichung (2), S. 521 schreiben

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

Nun gilt für die Konzentration c des Sols

$$c = \nu \cdot v \cdot \varrho$$

(wo ϱ die Dichte der Teilchen ist), also auch

$$J = \frac{k v c}{\lambda^4 \varrho}. \tag{3}$$

Es ist also bei gleichkörnigen Solen die Intensität des Tyndallichts der Konzentration des Sols proportional. Da der absolute Wert von k nicht bekannt ist, so läßt sich aus Gleichung (3) v aus den gegebenen Größen J und λ nicht berechnen. Hat man aber zwei Sole gleicher Konzentration, aber verschiedener Teilchengröße, so ergibt sich

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{J_1 \lambda_1^4}{J_2 \lambda_2^4}.$$

Man kann also v_2 aus den gegebenen Werten J_1, J_2, λ_1 und λ_2 berechnen, wenn man etwa v_1 ultramikroskopisch bestimmt hat. Tyndallmetrische Messungen von gleichkörnigen Schwefelsolen nach *Odén* gaben bei kleinen Teilchengrößen recht befriedigende Übereinstimmung mit den ultramikroskopisch erhaltenen Werten; bei größeren Teilchen fanden sich noch unerklärte Abweichungen.

[1]) *Mecklenburg*, Kolloidzeitschr. **16**, 97 (1915).

In vielen Fällen ist es erwünscht, angenähert die Größe der in einem Sol enthaltenen Kolloidteilchen festzustellen. Dazu eignen sich Versuche, die auf den Diffusionserscheinungen beruhen. Einmal eine Messung der Diffusionsgeschwindigkeit in Gallerten hinein. Eine derartige Diffusion ist bei den hydrophoben Solen meist zu langsam, während sie bei den hydrophilen vielfach erfolgreich verwendet worden ist. Sie soll deshalb später (vgl. S. 756) besprochen werden. Wohl aber kann man die Dialyse und die Ultrafiltration zu diesem Zwecke gebrauchen. Man stellt sich eine Folge von Filtern, etwa Kollodiumfilter von abgestufter Durchlässigkeit, her (vgl. S. 518) und sucht das Filter auf, das die Teilchen des zu untersuchenden Sols völlig zurückhält, während das nächstdurchlässige Filter sie ein wenig durchläßt. Man eicht die Filter mit Solen, deren Teilchengröße einigermaßen bekannt ist. *Bechhold*[1]) hat eine solche Tabelle angegeben; Collargollösungen (Teilchendurchmesser etwa 20 $\mu\mu$) werden vielfach als Bezugssole benutzt. Allerdings verändert sich die Teilchengröße doch so leicht mit den Herstellungsbedingungen, daß es sicherer ist, Sole zum Eichen zu verwenden, deren Teilchengröße man ultramikroskopisch bestimmt hat. Es ist hier auch noch folgende Fehlerquelle zu berücksichtigen: Der Umstand, daß die Filter die Teilchen auch durch Adsorption stark zurückhalten können, kann eine geringere Durchlässigkeit vortäuschen, als sie nach der Porenweite der Filter vorhanden sein sollte.

Man pflegt mit *Zsigmondy* die Teilchen nach ihrer Sichtbarkeit in Amikronen, Submikronen und Mikronen zu unterscheiden. Amikronen sind die ultramikroskopisch nicht mehr sichtbaren Teilchen, Submikronen die ultramikroskopisch, aber nicht mikroskopisch sichtbaren, Mikronen die mikroskopisch sichtbaren. Wie schon bemerkt, ist die Grenze zwischen Amikronen und Submikronen nicht eindeutig gegeben. Sie hängt vielmehr stark vom Unterschied zwischen dem Brechungsvermögen des Teilchens und dem der Flüssigkeit ab. Beim Gold sind Teilchen mit einem Durchmesser von rund 5 $\mu\mu$ Amikronen. Bei stark wasserhaltigen Micellen können es leicht zehn- oder mehrfach so große sein. Die Grenze zwischen Submikronen und Mikronen ist durch das Auflösungsvermögen des Mikroskops bestimmt. Dies liegt bei etwa 200 $\mu\mu$ Teilchendurchmesser.

Hier mag in Anlehnung an *Zsigmondy*[2]) ein Überblick gegeben werden, wie sich die verschiedenen Eigenschaften mit der Größe des Teilchendurchmessers ändern und wo für sie eine gewisse Grenze liegt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 313 (1907).

[2]) Kolloidchemie. 3. Auflage. 1920. S. 25.

Tabelle 110.

0,1 $\mu\mu$	1 $\mu\mu$	10 $\mu\mu$	100 $\mu\mu$	1 μ	10 μ	100 μ	1 mm
Ultramikroskopisches Gebiet				Mikroskopisches Gebiet			
Teilchen zeigen *Brownsche* Bewegung				Keine sichtbare *Brownsche* Bewegung			
Teilchen gehen durch ein gewöhnliches Papierfilter				Teilchen werden durch Papierfilter zurückgehalten			
Teilchen zeigen gesteigerte Löslichkeit				Teilchen haben gewöhnliche Löslichkeit			
Wahre Lösungen	Kolloide Lösungen			Emulsionen und Suspensionen			
0,1 $\mu\mu$	1 $\mu\mu$	10 $\mu\mu$	100 $\mu\mu$	1 μ	10 μ	100 μ	1 mm

Für die Erforschung vieler Fragen bleibt es ein mißlicher Umstand, daß die Sole im allgemeinen nicht gleichkörnig sind, sondern Teilchen sehr verschiedener Größe enthalten. Wie man Emulsionen von Mastix und Gummigutt durch fraktioniertes Zentrifugieren gleichkörnig machen kann, wurde schon auf S. 471 beschrieben. Bei den meisten anderen lyophoben Solen versagt dieses Verfahren, weil man die Teilchen durch bloßes Auswaschen nicht glatt und rasch wieder in kolloide Lösung bringen kann. Glücklicherweise gibt es für einige Sole Verfahren, sie von vornherein ziemlich gleichkörnig herzustellen und zu prüfen, in welchem Mengenverhältnis die Teilchen verschiedener Größe vorhanden sind.

Es ist das *Zsigmondysche* Keimverfahren[1]), das ziemlich gleichkörnige Goldsole zu bereiten erlaubt, und zwar solche mit Teilchen verschiedener Größe. Das Verfahren beruht auf folgender Tatsache: Überläßt man eine an Gold übersättigte Lösung nicht einer freiwilligen Ausscheidung, sondern bringt man in sie rasch und gleichförmig eine große Zahl feiner Keime, z. B. ein Goldsol mit vielen amikronischen Goldteilchen, so scheidet sich das in übersättigter Lösung befindliche Gold an diesen Keimen ab, und man erhält ein Sol, das ziemlich gleichkörnige Teilchen enthält. Wählt man dies gröbere Sol als Keimlösung für eine weitere übersättigte Lösung, so erzielt man ein Sol mit wieder gröberen Teilchen, und dies Verfahren läßt sich immer weiter fortsetzen. Als erste Keimlösung benutzt *Zsigmondy*

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 65, 77 (1906).

meist ein Goldsol, das man durch Reduktion einer K_2CO_3-haltigen $AuCl_3$-Lösung mit ätherischer Phosphorlösung erhält (vgl. S. 694); dabei wird durch einen Silberkühler destilliertes Wasser verwendet. Derartige Sole sind im Ultramikroskop nahezu optisch leer, meist geben sie nur einen schwachen Tyndallkegel; sie enthalten also ausschließlich Amikronen. Die an Gold übersättigte Lösung wird folgendermaßen hergestellt: die K_2CO_3-haltige $AuCl_3$-Lösung wird mit einem Wasser bereitet, das durch einen verzinnten Kühler destilliert worden ist. Statt mit der ätherischen Phosphorlösung, wird mit einer Formaldehydlösung reduziert. Die rote Farbe des Goldsols tritt bei Benutzung dieses Wassers erst 1,5—2 Minuten nach dem Zusatz des Formaldehyds auf; in dieser Zwischenzeit wird die Keimlösung zugesetzt, worauf sich die Flüssigkeit augenblicklich rot färbt.

In einer an Silber übersättigten Lösung — ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung mit Formaldehyd reduziert — konnte *Zsigmondy* auch Silber an Goldkeimen abscheiden.

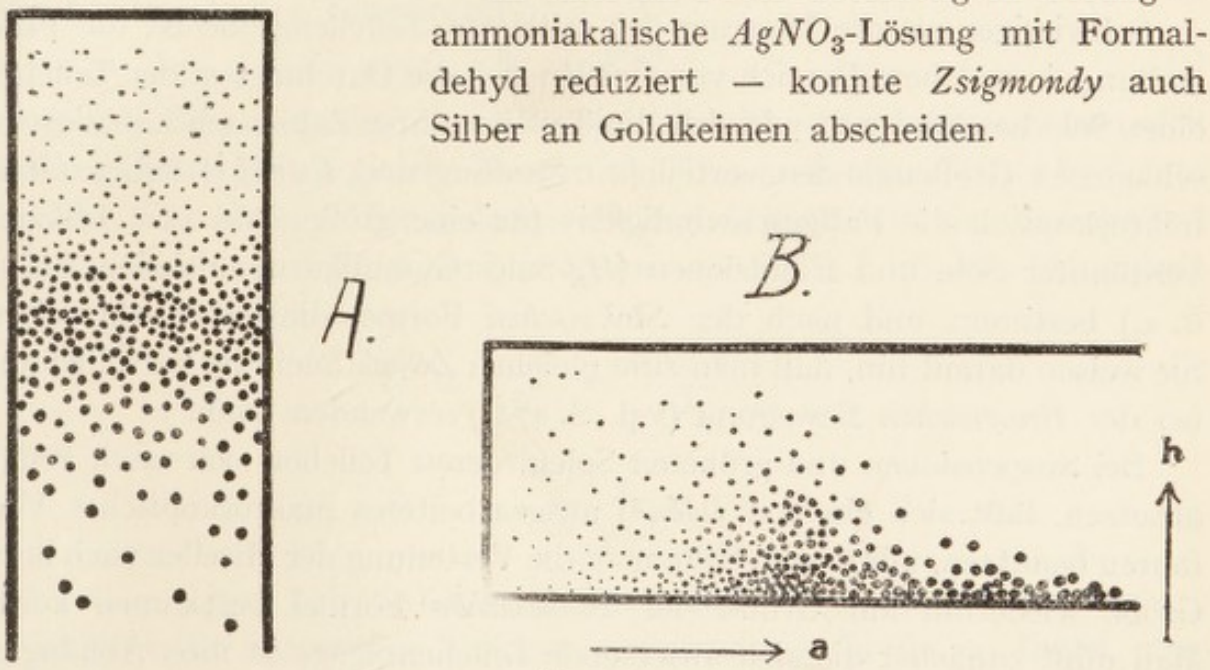


Fig 92.

Daß derartige Sole tatsächlich weitgehend gleichkörnig sind, zeigte *Westgren*[1]). In einem schmalen Trog von 50—70 μ Tiefe ließ man die Teilchen des Sols im Laufe einiger Tage sich absetzen. Dann wurde der Trog mit seinem Boden nach oben gedreht; dadurch sanken die Teilchen herab und ordneten sich nach ihrer Größe, da die Fallgeschwindigkeit der größten auch am größten ist. Es tritt eine Verteilung ein, wie sie Fig. 92 A darstellt. Nun wurde der Trog um 90° gedreht (siehe Fig. 92 B), die Teilchen sedimentierten dann wie bei den *Perrinschen* Versuchen (vgl. S. 469), nur etwas gestört durch die Diffusion. Aus der Höhenverteilung kann man ihre Größe ableiten. Bestimmt man außerdem für die Bodenschichten

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **94**, 193 (1916).

die vorhandenen Teilchenzahlen in verschiedenen Abständen a — vom Boden des Troges gemessen —, so läßt sich auch die für jede Größe gültige Gesamtzahl der Teilchen errechnen. Die Versuche ergaben, daß sich die Teilchen ihrer Größe nach auf eine *Gaußsche* Fehlerkurve verteilen, das Maximum ist aber so scharf, daß man sie als weitgehend gleichkörnig bezeichnen kann.

Wegen ihrer Gleichkörnigkeit sind die *Zsigmondyschen* Goldsole in so ausgedehntem Maße für die Erforschung der *Brownschen* Bewegung verwendet worden.

Es ist gelungen, auch die Größen von Amikronen in Goldsolen zu bestimmen. Die betreffenden Verfahren werden aber zweckmäßig an anderer Stelle besprochen (vgl. S. 692).

Schwieriger als die Messung der mittleren Teilchengröße ist die Feststellung, in welchem Bereich von Größen sich die Durchmesser der Teilchen eines Sols bewegen und wie sich die Teilchen ihrer Zahl nach auf die verschiedenen Größenklassen verteilen. *Svedberg* und *Estrup*[1]) haben ultramikroskopisch die Fallgeschwindigkeit für eine große Zahl von Teilchen verdünnter Sole und Emulsionen (*Hg*-Sole, Gummiguttemulsionen, Milch u. a.) bestimmt und nach der *Stokesschen* Formel die Größe abgeleitet. Sie weisen darauf hin, daß man zum gleichen Zweck auch die Verschiebung bei der *Brownschen* Bewegung (vgl. S. 472) verwenden kann.

Bei Suspensionen und gröberen Solen, deren Teilchen sich rasch genug absetzen, läßt sich ein von *Odén*[2]) ausgearbeitetes makroskopisches Verfahren benutzen, mit dessen Hilfe man die Verteilung der Micellen nach ihrer Größe wiederum auf Grund der *Stokesschen* Formel bestimmen kann. Man mißt zunächst die sich absetzende Teilchenmenge in ihrer Abhängigkeit von der Zeit. Dazu dient eine Wage, deren einer Balken eine Platte trägt. Diese Platte taucht in ein zylindrisches Standglas, und zwar so tief, daß sie sich nur wenige Millimeter über dessen Boden befindet. Das Standglas enthält die Suspension, in der die Teilchen möglichst gleichförmig verteilt sind. Da eine Bewegung der Platte Strömungen in der Flüssigkeit erzeugen würde, die die Messungen vereiteln könnten, ist folgende Vorrichtung getroffen: Die andere Wagschale ist zunächst ein wenig schwerer als die Platte; im Augenblick, in dem Gleichgewicht herrscht, wird selbsttätig durch eine elektrische Kontaktvorrichtung ein kleines

[1]) Kolloidzeitschr. **9**, 259 (1911).

[2]) Kolloidzeitschr. **18**, 33 (1916); **26**, 100 (1920); Arch. f. Kemi, Mineral. och Geol. **7**, Nr. 26 (1920); Internat. Mitteil. f. Bodenkunde **5**, 257 (1915); **9**, 301 (1919).

Gewicht auf die Wagschale gebracht, durch welches das ursprüngliche Übergewicht wieder hergestellt wird. Dieser Vorgang wiederholt sich jedesmal, wenn Gleichgewicht herrscht, und bucht sich auch jedesmal auf einem ablaufenden Papierband, so daß man feststellen kann, wie groß das zu jeder Zeit auf der Wagschale liegende Gewicht war. Ferner muß die ganze Anordnung zum Vermeiden störender Wärmeströmungen in einem thermokonstanten Raum untergebracht sein. Man erhält so eine Kurve, die die Abhängigkeit des Gewichts G der abgesetzten Menge von der Zeit wiedergibt.

Ist die Suspension gleichkörnig, so ist diese Kurve eine Gerade; denn wenn die Teilchen klein genug sind, so gilt für sie der *Stokessche* Satz (siehe Formel [3], S. 471)

$$u = \frac{2}{9} \frac{r^2(\varrho - \varrho_{fl})g}{\eta} \tag{1}$$

oder bei konstanter Temperatur

$$u = Kr^2, \tag{2}$$

wo K eine Konstante ist. Ist r konstant, so ist es auch u; es setzen sich also in gleichen Zeiten gleiche Mengen ab. Das nach einer Zeit t abgesetzte Gewicht G ist um so größer, je länger die Zeit, je größer die Geschwindigkeit und das Gesamtgewicht G_0 und je kleiner die Höhe h, die die Flüssigkeit im Gefäß einnimmt, also

$$G = \frac{G_0 u t}{h} = \frac{K G_0 r^2 t}{h}. \tag{3}$$

Wenn

$$t \leqq \frac{h}{Kr^2}, \tag{4}$$

so ist $G = G_0$; es haben sich nach dieser Zeit alle Teilchen abgesetzt.

Enthält die Suspension Teilchen verschiedener Größe, so findet man statt der Geraden eine G-t-Kurve, wie sie Fig. 93 darstellt; sie ist also gegen die t-Achse konkav. Diese Kurve läßt sich als Funktion von r und t darstellen, wenn man berücksichtigt, daß die Suspension Teilchen verschiedener Größe enthält, und daß man für jeden Anteil gleichkörniger Teilchen die Gleichungen (2) und (4) anwenden kann. Nennt man $q(r)$ die in Prozenten berechnete Menge Teilchen, deren Radius größer als r ist, so ist die Prozentmenge zwischen zwei Radien r_1 und r_2

$$q_1 - q_2 = \int_{r_2}^{r_1} \frac{dq}{dr} dr = \int_{r_1}^{r_2} F(r)\, dr, \tag{5}$$

wo

$$F(r) = -\frac{dq}{dr}$$

ist. $F(r)$ gibt, wie aus einem Vergleich mit den Betrachtungen auf S. 474 und 609 hervorgeht, die Verteilung der Micellen auf die Radien verschiedener Größe, die $F(r)$-r-Kurve ist eine Verteilungskurve.

Es berechnet sich nun die zur Zeit t abgesetzte Gewichtsmenge G zu

$$G(t) = t\int_0^{\sqrt{\frac{h}{Kt}}} \frac{K}{h} F(r) r^2 dr + \int_{\sqrt{\frac{h}{Kt}}}^{\infty} F(r)\, dr . \tag{6}$$

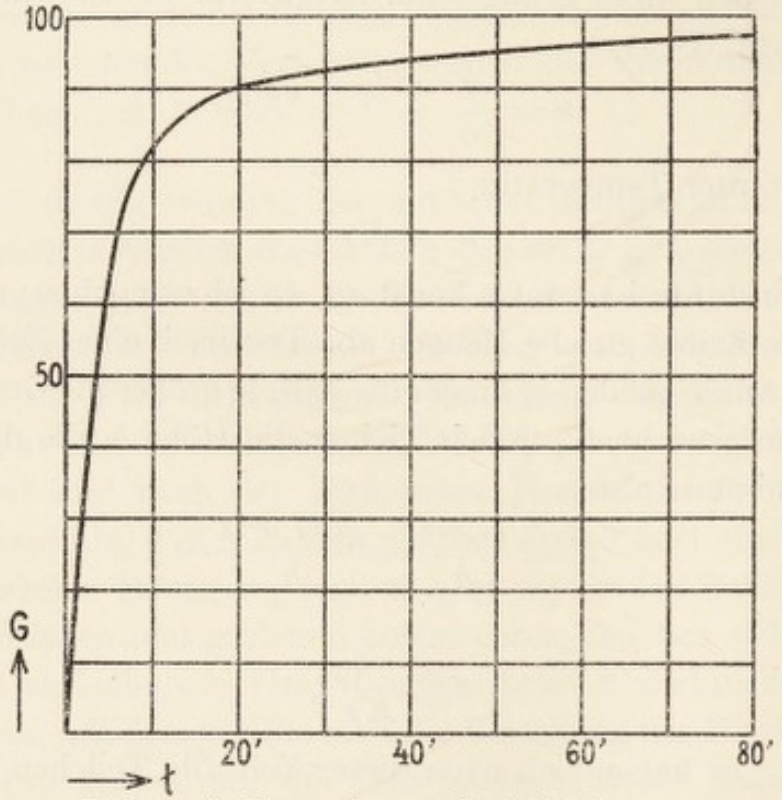


Fig. 93. Sedimentationsgeschwindigkeitskurve.

In dieser Gleichung bezieht sich der erste Ausdruck auf die kleinen Teilchen, die sich zur Zeit t noch nicht völlig abgesetzt haben, der zweite Ausdruck auf die größeren, die sich gemäß Gleichung (4) völlig abgesetzt haben.

Für die Verteilung $F(r)$ ergibt sich

$$F(r_1) = -2\sqrt{\frac{K}{t}}\, t^{\frac{5}{2}} \frac{d^2 G(t)}{dt^2}, \tag{7}$$

wo

$$r_1 = \sqrt{\frac{h}{Kt}} \tag{8}$$

ist.

Leitet man also aus der versuchsmäßig gefundenen G-t-Kurve den zweiten Differentialquotienten ab, so findet man aus (7) den Teilbetrag

$F(r_1)$, der den Teilchen vom Radius r_1 zugehört; r_1 ist durch Gleichung (8) festgelegt unter Berücksichtigung des gleichen Wertes von t, wie er in Gleichung (7) eingesetzt wurde. Man erhält z. B. aus der G-t-Kurve der Fig. 93 eine Verteilungskurve, wie sie Fig. 94 darstellt. Der Ort größter Krümmung in der G-t-Kurve entspricht dem Maximum in der Verteilungskurve.

Es ist vielfach der Umstand zu beachten, daß die Teilchen nicht kugelförmig sind, wie es die *Stokessche* Formel voraussetzt. Man kann dann — ähnlich wie es oben (vgl. S. 481) bei der *Brownschen* Bewegung nichtkugeliger Teilchen geschah — kugelförmige Teilchen einführen, die

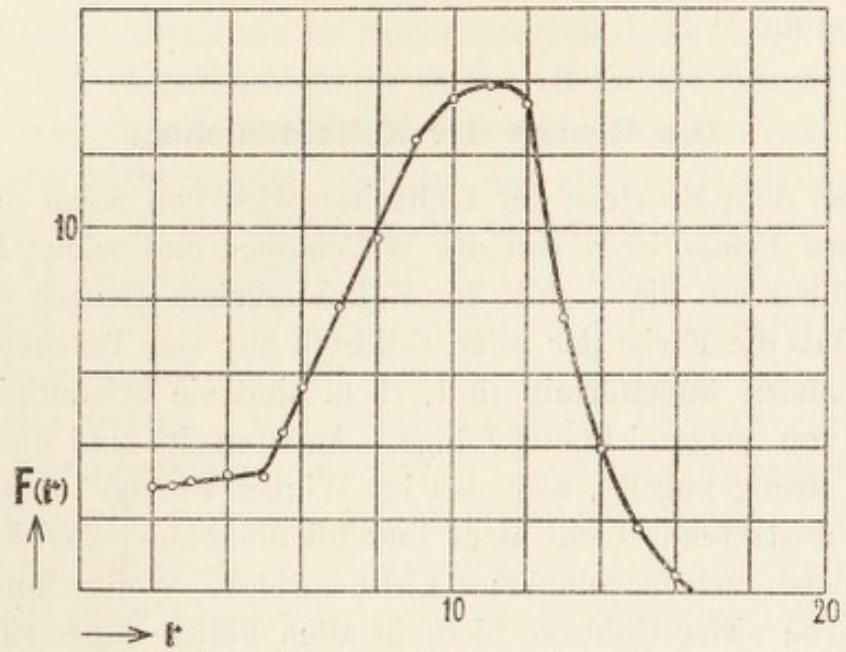


Fig. 94. Aus der Sedimentationsgeschwindigkeit folgende Verteilungskurve.

in ihrem Verhalten dem nichtkugeliger Teilchen äquivalent sind. Statt der wahren Abmessungen der Teilchen verwendet man dann in den Gleichungen den sog. Äquivalentradius.

Nordlund[1]) hat dies *Odénsche* Verfahren erfolgreich auf Quecksilbersole angewandt. Er fand Verteilungskurven, die sich in ausgesprochener Weise für Sole verschiedener Herstellungsart unterschieden: Bei den auf dem Wege der elektrischen Zerstäubung bereiteten Solen hatte die Kurve ein scharf geprägtes Maximum; dies war flacher bei einem durch Verdampfen hergestellten Sole und viel flacher für ein durch Schütteln erzeugtes Sol (vgl. über diese Herstellungsverfahren S. 705).

---

[1]) Experimentelle Studien über Quecksilberhydrosole, die aus metallischem Quecksilber hergestellt sind. Diss., Upsala 1918. Kolloidzeitschr. **26**, 121 (1920).

Voraussetzung für die Berechnung der Messungen nach dem *Odénschen* Sedimentationsverfahren ist, wie gesagt, die Gültigkeit der *Stokesschen* Formel. Nach Erörterungen und Versuchen *Nordlunds*[1]) gilt sie in Flüssigkeiten nicht nur für makroskopische feste Teilchen, sondern auch für mikroskopische und submikroskopische feste und flüssige Teilchen. Erst in Gasen muß man mit Abweichungen von diesem Gesetze rechnen (vgl. S. 1077). Eine Bedingung, die, wie erwähnt (vgl. S. 479), immer erfüllt sein muß, ist die, daß die Teilchen in hinreichend großem Abstand von einer festen Wand fallen. Dies trifft stets zu bei makroskopischen Abmessungen; erst bei ultramikroskopischen kann es fraglich sein, ob sie zutrifft. *Westgren*[2]) hat den Einfluß der Wand rechnerisch in die *Stokessche* Formel eingeführt[3]).

Die Gestalt der Kolloidteilchen.

Bereits bei dem Erörtern der Lichtabsorption von Solen und der Abhängigkeit des Tyndallichts von der Wellenlänge und seiner Polarisation konnten Schlüsse auf die Gestalt der Kolloidteilchen gezogen werden. So ergab sich, daß die Farbe der roten Goldsole nur von Teilchen herrühren kann, die nahezu kugelförmig sind, d. h. sind sie kristallinisch, so ist keine Achse von ausgezeichneter Länge. Andererseits sind diese Teilchen sicher nicht streng kugelig, weil das im Winkel von 90° gegen die Einfallsrichtung austretende Licht nicht ausschließlich aus polarisiertem Licht besteht, sondern auch gewöhnliches Licht enthält. Weiter fand sich, daß die blaue Farbe vieler Goldsole nicht in allen Fällen daher rühren kann, daß die Teilchen größer oder koaguliert sind. Dem Polarisationszustand nach mußten sie noch klein sein. Ihre blaue Farbe rührte daher wahrscheinlich von einer besonderen Gestalt her, wobei nicht zu entscheiden war, ob die Teilchen stäbchen- oder blättchenförmig waren. Ähnliches fand sich bei Silbersolen.

Aus dem ultramikroskopischen und makroskopischen Verhalten des Tyndallichts läßt sich nun auf verhältnismäßig einfachem Wege weiteres über die Gestalt der Teilchen schließen[4]). Die nachfolgenden Betrachtungen sind streng genommen nur richtig, wenn die Doppelbrechung des Lichtes, die bei anisotropen Teilchen notwendig auftreten muß, bestimmte Eigen-

[1]) Diss., Upsala 1918. S. 41 u. folg.

[2]) Ann. d. Physik (4), **52**, 308 (1917).

[3]) Über das Fallen nichtkugeliger Teilchen siehe *Boselli*, Compt. rend. **152**, 133 (1912).

[4]) *Diesselhorst* u. *Freundlich*, Physik. Zeitschr. **17**, 117 (1916).

schaften hat. Sie muß entweder eine Stäbchendoppelbrechung sein, d. h. eine Doppelbrechung, die allein durch die Anisotropie der Teilchengestalt hervorgerufen wird, nicht durch die der Moleküle, die die Teilchen aufbauen, also keine Eigendoppelbrechung; oder wenn die Teilchen eine Eigendoppelbrechung haben, so muß diese gewisse Forderungen erfüllen (vgl. S. 563). Es mögen aber die Betrachtungen unter diesen vereinfachten Voraussetzungen durchgeführt werden, da sie verständlich machen, auf welchen Umständen das beobachtete optische Verhalten überhaupt beruht. Wenn ferner im folgenden von kugeligen Teilchen die Rede ist, so soll das heißen, daß die drei Hauptachsen ihrer Länge nach nicht sehr verschieden sind; bei scheiben- oder blättchenförmigen Teilchen ist die eine Achse viel kürzer als die beiden anderen, bei stäbchenförmigen sind zwei Achsen viel kürzer als die dritte. Es ergibt sich nun unter den eben erwähnten, einschränkenden Voraussetzungen aus der Theorie des Tyndallichts für nichtkugelige Teilchen, daß starkes Tyndallicht bei Teilchen auftritt, die in der Richtung des elektrischen Vektors des seitlich abgebeugten Lichts langgestreckt sind, daß nur schwaches Tyndallicht auftritt bei Teilchen, die in Richtung des elektrischen Lichtvektors kurz sind[1]).

Infolgedessen macht sich die Gestalt der Teilchen schon unter dem Ultramikroskop geltend. Ein stäbchenförmiges Teilchen gibt nur dann ein kräftiges Beugungsbild, wenn es seiner Länge nach in der Beobachtungsebene liegt, senkrecht zur Richtung des einfallenden Lichts; steht es senkrecht zur Beobachtungsebene oder parallel zur Richtung des einfallenden Lichts, so fällt seine Längsachse nicht in die Richtung des elektrischen Vektors und das Beugungsbild wird so schwach, daß man es nicht mehr sieht. Bei einem Sol, das solche Teilchen enthält, erblickt man daher im allgemeinen nur Teilchen, die ihrer Länge nach senkrecht zur Einfallsrichtung des Lichts in der Beobachtungsebene liegen. Sind die Teilchen verhältnismäßig klein und in lebhafter Molekularbewegung, so zeigen sie infolge des plötzlichen Eintretens in die gut sichtbare Lage und des plötzlichen Verschwindens aus ihr ein deutliches Funkeln, das sie von dem ruhigen Tyndallicht kugeliger Teilchen deutlich unterscheidet. Sind die Teilchen groß genug und die Unterschiede zwischen den Längs- und Querausdehnungen stark, so ist die langgestreckte Form unmittelbar am Beugungsbild zu erkennen. An etwas gealterten Vanadinpentoxydsolen lassen sich diese Erscheinungen schön sehen[2]). Das Funkeln beobachtet man be-

[1]) Siehe *Gans*, loc. cit. S. 526; *Diesselhorst* u. *Freundlich*, loc. cit. S. 552.

[2]) *Diesselhorst*, *Freundlich* u. *Leonhardt*, *Elster-Geitel*-Festschrift 1915, 453; *Freundlich*, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 27 (1916); *Kruyt*, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **24**, 1664 (1916); Kolloidzeitschr. **19**, 161 (1916).

reits bei wenige Monate alten Solen; stäbchenförmige Teilchen, die sich in der beschriebenen Weise unter dem Ultramikroskop verhalten, bei solchen, die ein oder mehrere Jahre alt sind, oder die man durch Koagulieren mit Elektrolyten und durch erneutes Peptisieren mit frischen Dispersionsmitteln vergröbert hat (vgl. S. 648).

Will man makroskopisch aus dem Tyndallicht Schlüsse auf die Gestalt der Teilchen ziehen, so kann dies nicht am ruhenden, von außen unbeeinflußten Sol geschehen. Man muß die Teilchen in irgendeiner Weise richten, entweder durch eine Bewegung der Flüssigkeit oder durch äußere elektrische oder magnetische Kräfte. Es soll zunächst der Einfluß des Bewegens der Flüssigkeit betrachtet werden. Daß, solange sich die Flüssigkeit in Ruhe befindet, zwischen dem Tyndallicht, das von kugeligen oder nichtkugeligen Teilchen ausgesandt wird, kein Unterschied besteht — wenn man von Unterschieden im Polarisationszustand absieht, — leuchtet ein. Die Teilchen liegen ja ganz regellos, und daß ein bestimmter Bruchteil bei nichtkugeligen Teilchen infolge ihrer Lage nur schwaches Tyndallicht aussendet, bedingt nur, daß das Tyndallicht eines solchen Sols verhältnismäßig schwächer ist. Bringt man aber die Flüssigkeit durch Rühren in Bewegung, so werden nichtkugelige Teilchen in bestimmter Weise geordnet: infolge der Reibung aneinander grenzender, verschieden stark bewegter Stromfäden legen sich stäbchenförmige Teilchen der Länge nach parallel zu den Stromlinien, scheibenförmige so, daß die Scheibenfläche in einer Stromfläche gleicher Geschwindigkeit liegt. Wenn nun beim Rühren Strömungen verschiedener Richtung entstehen, so sind die Teilchen jeder einzelnen Strömung gleichgerichtet und schicken je nach ihrer Lage zum Beobachter stärkeres oder schwächeres Tyndallicht aus. Strömungen verschiedener Richtung heben sich also in ihrem Aussehen voneinander ab. Das Sol zeigt beim Rühren starke Schlieren, wie man sie — aus dem gleichen Grunde — an Flüssigkeiten kennt, die eben zu kristallisieren beginnen, also feinste Kriställchen enthalten[1]). Man sieht solche Schlieren am besten, wenn man das Sol beim Umrühren in einem dunklen Zimmer mit einem kräftigen Lichtbündel beleuchtet. Es ist ohne weiteres verständlich, daß das Tyndallicht von Solen mit kugeligen Teilchen in keiner Weise durch die Bewegung der Flüssigkeit beeinflußt wird. Das Auftreten von Schlieren erlaubt also die Entscheidung darüber, ob ein Sol kugelige oder nichtkugelige Teilchen enthält. Das eben erwähnte Vanadinpentoxydsol, das Urbild eines

[1]) Ferner auch bei Suspensionen, die blättchenförmige Teilchen enthalten, wie manche Tonsuspensionen (vgl. *Le Chatelier, van Bemmelen*-Festschrift 1910, S. 168).

Sols mit stäbchenförmigen Teilchen, zeigt diese Schlieren überaus deutlich[1]).

Sollen noch Stäbchen und Scheiben voneinander unterschieden werden, so muß man das zu untersuchende Sol in regelmäßiger Weise durch ein Rohr mit rechteckigem Querschnitt fließen lassen. Man beleuchtet mit geradlinig polarisiertem Licht und benutzt eine Versuchsanordnung, bei der man die ausfließende Flüssigkeit nicht nur senkrecht zur Breit- und Schmalseite des Ausflußrohres betrachten kann, sondern auch der Länge nach in der Richtung des Fließens. Man kann nun die drei optischen Hauptrichtungen — Richtung des einfallenden Lichtstrahls, Richtung seines elektrischen Vektors, Beobachtungsrichtung — auf sechs verschiedene Weisen mit den drei Hauptrichtungen des Flußrohres — Flußrichtung, Breitseitennormale, Schmalseitennormale — zur Deckung bringen, so daß man sechs verschiedene Fließversuche erhält, die übersichtlich in Fig. 95 dargestellt sind. Streng genommen hat man nur drei Fälle, da es bloß auf die Richtung des elektrischen Vektors im Verhältnis zur Flußrichtung ankommt, während die Richtung des Lichtstrahls und der Beobachtung vertauscht werden können. Es ist hierbei von der in der kinetischen Gastheorie üblichen Vereinfachung Gebrauch gemacht, daß man je ein Drittel der Teilchen in einer der drei Hauptlagen annimmt, also bei stäbchenförmigen Teilchen steht ein Drittel der Teilchen mit der Längsachse parallel zum elektrischen Vektor, ein Drittel senkrecht zu ihm aber parallel zur Einfallsrichtung, ein drittes Drittel senkrecht zu ihm und zu der Einfallsrichtung. Tab. 111 läßt weiter erkennen, ob beim Fließen unter den verschiedenen Bedingungen Aufhellung oder Verdunkelung eintritt, und man

Tabelle 111.

Verhalten des Tyndallichts an stäbchen- und scheibenförmigen Teilchen bei Fließversuchen.

Nr. des Fließ-versuchs	Lichtstrahl	Elektrischer Vektor	Beobachtungs-richtung	Tyndallversuch an		
				Stäbchen	Scheiben	Kugeln
1a	∥ Flußrichtung	⊥ Schmalseite	⊥ Breitseite	●	○	Keine Änderung
1b		⊥ Breitseite	⊥ Schmalseite	●	●	
2a	⊥ Breitseite	∥ Flußrichtung	⊥ Schmalseite	○	○	
2b		⊥ Schmalseite	∥ Flußrichtung	●	○	
3a	⊥ Schmalseite	⊥ Breitseite	∥ Flußrichtung	●	●	
3b		∥ Flußrichtung	⊥ Breitseite	○	○	

[1]) *Diesselhorst* u. *Freundlich*, loc. cit., S. 552.

sieht, daß zwei Fälle vorhanden sind, bei denen sich Stäbchen und Scheiben unterscheiden lassen. So tritt bei Stäbchen Verdunkelung ein, bei Scheiben Aufhellung, wenn der Lichtstrahl parallel zur Flußrichtung, der elektrische Vektor senkrecht zur Schmalseite stehen, und die Beobachtungsrichtung senkrecht zur Breitseite (Fließversuch 1a) ist, und der gleiche Unterschied besteht, wenn man Einfallsrichtung und Beobachtungsrichtung vertauscht (Fließversuch 2b).

Bei stäbchenförmigen Teilchen ist die Aufhellung des Tyndallichts, vorausgesetzt, daß sie überhaupt auftritt, deutlicher als bei Scheiben. Denn in der Ruhe ist von den Stäbchen nur ein Drittel in einer Lage, in der sie ein kräftiges Tyndallicht geben, von den Scheiben zwei Drittel (siehe Fig. 95). Kommen nun beim Fließen alle Stäbchen und Scheiben in

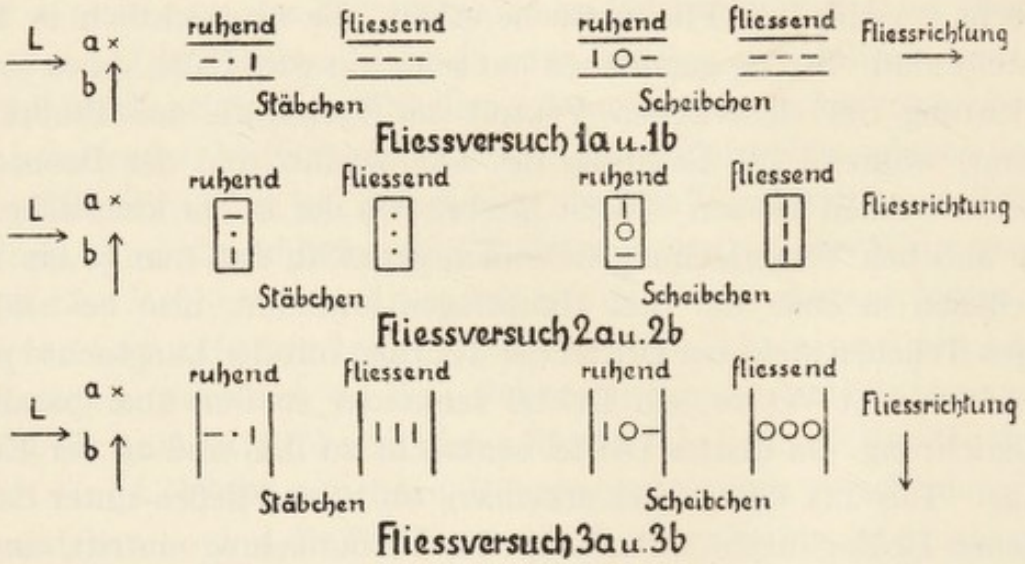


Fig. 95.

die wirksame Lage, so steigt die Zahl der für das Tyndallicht in Betracht kommenden Stäbchen auf das Dreifache der ursprünglichen, während die Zahl der wirksamen Scheiben nur um die Hälfte steigt[1]).

Alle die hier beschriebenen Erscheinungen wurden namentlich an den stäbchenförmigen Teilchen des Vanadinpentoxydsols vollauf bestätigt. Eine Anordnung, die sich für diese Zwecke eignet, ist in der Fig. 96 dargestellt. Das Flußrohr *F* besteht aus zwei Teilen, die man durch Gummiringe aufeinander pressen kann; die Rinne ist in den einen Teil einge-

[1]) Dies ist nur richtig, wenn die Strömung im ganzen Querschnitt des Rohrs derart ist, daß keine Flüssigkeitslagen gleicher Geschwindigkeit vorhanden sind. In Flüssigkeitsstreifen gleicher Geschwindigkeit tritt keine Richtung der Teilchen ein, die Zunahme der Zahl von wirksamen Stäbchen und Scheiben ist geringer.

schliffen, so daß man sowohl senkrecht zur Breit- wie zur Querseite beobachten kann. *A* und *B* sind Spiegelglasplatten, die durch den Spiegelglasring *C* getrennt sind; man kann somit auch von oben in der Flußrichtung durchschauen.

Von den nachfolgenden Solen ist die Gestalt der Teilchen mit großer Wahrscheinlichkeit bekannt, zum Teil schon auf Grund der Abhängigkeit des Tyndallichts und der Lichtabsorption von der Wellenlänge und seines Polarisationszustandes. Die meisten wurden auf Grund des Auftretens von Schlieren und auf Grund der eben beschriebenen Fließversuche gekennzeichnet.

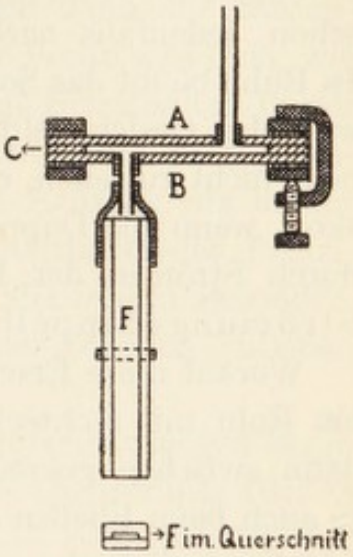


Fig. 96.

Nahezu kugelige Teilchen haben:

rote Goldsole[1]) (der Polarisationszustand zeigt, daß die Teilchen nicht streng kugelig sind; röntgenspektroskopische Versuche [vgl. S. 566] beweisen, daß die Teilchen Kriställchen sind, wahrscheinlich also Oktaeder; siehe ferner auch *Diesselhorst* und *Freundlich*, loc. cit., S. 552).

Silbersole[1]) (Collargol; *Diesselhorst* und *Freundlich*, loc. cit; auch hier ergaben röntgenspektroskopische Messungen [vgl. S. 566] einen kristallinen Bau).

Platinsole (nach *Bredig* hergestellt (siehe S. 699); *Diesselhorst* und *Freundlich*, loc. cit., S. 552).

Arsentrisulfidsole (*Diesselhorst* und *Freundlich*, loc. cit., S. 552).

Mastixsole (*Diesselhorst* und *Freundlich*, loc. cit., S. 552; auch unmittelbar daraus zu schließen, daß die Gestalt gröberer Tröpfchen unter dem Mikroskop kugelförmig ist).

Scheiben- oder plättchenförmige Teilchen:

Gealterte Eisenhydroxydsole (auf Grund von Fließversuchen wahrscheinlich; *Diesselhorst* und *Freundlich*, loc. cit., S. 552).

Blaue Goldsole mit kleinen Teilchen (siehe S. 527).

Stäbchenförmige Teilchen:

Vanadinpentoxydsole (*Diesselhorst* und *Freundlich*, loc. cit., S. 552 und S. 558).

Wolframsäuresole (*Diesselhorst* und *Freundlich*, loc. cit., S. 552).

Sole von Farbstoffen (Benzopurpurin, Anilinblau u. a.; neuere Versuche von *Zocher*[2])).

[1]) Siehe auch *Bergholm* u. *Björnstähl* [Physik. Zeitschr. **21**, 137 (1920)].

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **98**, 293 (1921).

Die Doppelbrechung lyophober Sole.

Eng verknüpft mit der nichtkugeligen Form der Kolloidteilchen ist, wie erwähnt, die Doppelbrechung, die bei manchen Solen auftritt. Besonders stark ist sie bei dem mehrfach genannten Vanadinpentoxydsol, bei dem sie zuerst auch näher untersucht worden ist[1]).

Ein frisch hergestelltes, nicht zu konzentriertes Sol zeigt, ruhend wie bewegt, keine Doppelbrechung, ebensowenig wie die obenerwähnte Schlierenbildung (vgl. S. 554). Wenn das Sol etwas gealtert ist, oft nach Tagen schon, jedenfalls nach einigen Wochen, tritt eine Doppelbrechung auf: In Ruhe bleibt das Sol zwischen gekreuzten Nikols dunkel, beim Umrühren wird das Gesichtsfeld stark aufgehellt. Die Schlierenbildung ist vielfach noch nicht zu sehen, ebensowenig das Funkeln der Teilchen im Ultramikroskop, wenn die Doppelbrechung schon recht deutlich ist. Eine derartige, durch Strömen der Flüssigkeit hervorgerufene Doppelbrechung soll als Strömungsdoppelbrechung bezeichnet werden.

Worauf diese Erscheinung beruht, wird klar, wenn man das Sol durch ein Rohr mit rechteckigem Querschnitt fließen läßt. Betrachtet man es dann zwischen gekreuzten Nikols senkrecht zur Flußrichtung, so bleibt es auch beim Fließen dunkel, wenn der elektrische Vektor des auffallenden Lichts parallel oder senkrecht zur Flußrichtung steht; es tritt eine starke Aufhellung beim Fließen ein, wenn der elektrische Vektor unter irgendeinem Winkel zur Flußrichtung geneigt ist, am stärksten bei einem Winkel von 45°. Die vom Sol durchflossene Flüssigkeitsschicht verhält sich also wie die Platte eines optisch einachsigen Kristalls, der parallel zur optischen Achse geschnitten ist, und dessen optische Achse parallel zur Flußrichtung steht. Da die langgestreckten Teilchen des Vanadinpentoxydsols sich beim Fließen mit ihrer Längsachse in die Flußrichtung stellen (vgl. S. 554), so liegt die optische Achse der fließenden Flüssigkeit in ihrer Längsachse. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die optische Achse des einzelnen V_2O_5-Teilchens mit seiner Längsachse zusammenfällt, wenn dies auch nicht zwingend notwendig ist.

Betrachtet man das fließende Sol so, daß Flußrichtung und Beobachtungsrichtung einander parallel sind, so erhält man in konvergentem polarisiertem Licht das bekannte Achsenkreuz mit den konzentrischen Ringen[2]). Mit einer Viertelwellenlänge-Glimmerplatte läßt sich entscheiden, ob sich das fließende Sol wie ein positiv oder negativ einachsiger Kristall

[1]) *Diesselhorst, Freundlich* u. *Leonhardt*, loc. cit., S. 553; *Freundlich*, loc. cit., S. 553.

[2]) *Diesselhorst* u. *Freundlich*, Physik. Zeitschr. **16**, 413 (1915).

verhält. Es ergab sich eine positive Einachsigkeit, d. h. also: der ordentliche Strahl, der mit seinem elektrischen Vektor senkrecht zur optischen Achse, also senkrecht zur Längsachse der Teilchen, schwingt, pflanzt sich schneller fort als der außerordentliche, der parallel zur Längsachse der Teilchen schwingt.

Ebenso erhält man, wie *Zocher*[1]) beobachtet hat, ein Achsenkreuz, wenn man das Sol sich in einem zylindrischen Rohr zwischen gekreuzten Nikols drehen läßt, derart, daß die Achse der Drehbewegung mit der Beobachtungsrichtung zusammenfällt. Die Teilchen liegen dann auf konzentrischen Kreisen, und das Kreuz kommt in ähnlicher Weise zustande, wie bei einem Sphärokristall, etwa einem Stärkekorn. Auf Einzelheiten in der von *Zocher* weitgehend erklärten räumlichen Anordnung der Strömungsdoppelbrechung, so z. B. auf die Tatsache, daß das Achsenkreuz in der Regel um einen bestimmten Winkel gegen die Hauptschnitte der Polarisation verdreht ist, sei hier nicht eingegangen. Aus derartigen Besonderheiten wird man vielleicht auf die Größe und Gestalt der Teilchen schließen können.

Die Doppelbrechung ist so stark, daß man sie unmittelbar zeigen kann. Läßt man das Sol durch ein Rohr mit dreieckigem Querschnitt fließen und benutzt dieses als Prisma für eine Spektrallinie — es wurde die rote Wasserstofflinie verwendet —, so wird die Linie beim Fließen des Sols in zwei Linien gespalten, die entgegengesetzt polarisiert sind, und zwar schwingt die stärker gebrochene, also sich langsamer fortpflanzende, parallel zur Flußrichtung und zur Längsachse der Teilchen; es ist dies der außerordentliche Strahl, der sich der positiven Einachsigkeit gemäß langsamer fortpflanzt[2]).

Die mechanische Bewegung ist nun, wie oben bemerkt, nicht das einzige Mittel, um die Teilchen des Vanadinpentoxyds zu richten und zu ordnen. Es gelingt dies auch mit Hilfe des elektrischen Stroms und des Magnetfeldes. Die langgestreckten Teilchen werden sich voraussichtlich ihrer Länge nach in die Richtung der Stromlinien und der magnetischen Kraftlinien stellen.

In der Tat entspricht dieser Voraussicht völlig das Verhalten des Sols. Betrachtet man das Sol zwischen gekreuzten Nikols und schickt einen elektrischen Strom hindurch, so daß die Beobachtungsrichtung senkrecht zur Stromrichtung steht, so bleibt das Sol dunkel, wenn der elektrische Vektor senkrecht oder parallel zur Stromrichtung fällt; bei jeder Winkel-

[1]) Loc. cit. S. 557.

[2]) *Diesselhorst* u. *Freundlich*, Physik. Zeitschr. **16**, 422 (1915).

stellung tritt Aufhellung ein, am stärksten bei einem Winkel von 45°. Diese Anordnung entspricht ganz der oben beschriebenen, bei der das Sol durch ein Rohr mit rechteckigem Querschnitt fließt.

Die Kolloidteilchen folgen dem Stromantrieb so unmittelbar (vgl. S. 333), daß derselbe Versuch auch mit Wechselstrom statt Gleichstrom gelingt.

Kruyt[1]) hat ähnliche Versuche unter dem Ultramikroskop ausgeführt. Von vornherein sind bekanntlich (vgl. S. 553) nur solche langgestreckte Teilchen zu sehen, die nahezu senkrecht zur Richtung des beleuchtenden Strahls in der Beobachtungsebene liegen; solche, die parallel zu dieser Richtung stehen oder senkrecht zur Beobachtungsebene, sind nicht sichtbar. Man konnte tatsächlich ein Verschwinden der Teilchen erzielen, wenn man Stromrichtung und Beobachtungsrichtung einander parallel machte, also auch die Längsachse der Teilchen der Beleuchtungsrichtung parallel war. Etwa zwei Minuten nach dem Abstellen des Stromes stellte sich infolge der *Brownschen* Bewegung der ursprüngliche Zustand wieder her. Umgekehrt wurden mehr Teilchen sichtbar, wenn die Stromrichtung zur Beobachtungsrichtung senkrecht stand und in der Beobachtungsebene lag; es wurden dann alle Teilchen mit ihrer Längsachse senkrecht zur Beleuchtungsrichtung in die Beobachtungsebene eingestellt. Der letzterwähnte Versuch gelang mit Wechselstrom besser als mit Gleichstrom.

Bergholm und *Björnståhl*[2]) haben auch an roten Goldsolen wie an Silbersolen mit einem verfeinerten Untersuchungsverfahren nachgewiesen, daß sie unter dem Einfluß eines Wechselstroms doppelbrechend werden; wiederum ein Beweis dafür, daß die Teilchen dieser Sole (wenigstens zu einem Bruchteil) nicht der Kugelform entsprechen, sondern in einer bestimmten Weise von dieser abweichen. Beim Gold wird man am ehesten an die Bildung von Blättchen denken.

Im Magnetfeld wurden folgende Fälle geprüft und gehorchten den theoretischen Erwartungen: Parallele, geradlinig polarisierte Lichtstrahlen parallel zu den Kraftlinien, beide also in der Richtung der Längsachse der Teilchen, gaben bei keiner Richtung des elektrischen Vektors Aufhellung. Paralleles, geradlinig polarisiertes Licht senkrecht zur Richtung der Kraftlinien und zur Achse der Teilchen: dasselbe Verhalten wie bei den eben erwähnten Versuchen mit dem mechanischen oder elektrischen Strom; bei horizontal gerichteten Kraftlinien: Dunkelbleiben des Gesichtsfeldes bei senkrechtem und wagerechtem elektrischen Vektor; Aufhellung bei

[1]) Loc. cit., S. 553.
[2]) Loc. cit., S. 557.

jeder anderen Lage des Vektors, am stärksten bei 45°. Quantitative Versuche wurden bisher nicht ausgeführt, angenähert ließ sich sagen, daß bei den bisher untersuchten Solen die Feldstärke etwa 3000 Gauß betragen mußte, damit die Doppelbrechung deutlich auftrat.

Übrigens sei hier noch bemerkt, daß auch die auf S. 555 betrachtete Verstärkung oder Schwächung des Tyndallichts durch die mechanische Bewegung sich in der gleichen Weise durch den elektrischen Strom und das Magnetfeld erzielen lassen muß. Versuche in dieser Richtung wurden noch nicht angestellt.

Noch ehe diese Erscheinungen am Vanadinpentoxydsol beschrieben wurden, war schon unter dem Namen *Majorana*-Phänomen die Erscheinung bekannt, daß stark gealterte Eisenhydroxydsole im Magnetfeld in der eben beschriebenen Weise eine Doppelbrechung zeigten[1]). Nun stellte sich heraus, daß dieses Phänomen mit den eben am Vanadinpentoxydsol geschilderten Erscheinungen zusammenfällt: Ein Fe_2O_3-Sol, das ein starkes Majoranaphänomen hatte, wurde auch durch einen mechanischen und elektrischen Strom doppelbrechend, es zeigte die Schlierenbildung usw.[2]). Bei beiden Solen kommt es darauf an, daß sie nichtkugelige Teilchen enthalten, die durch mechanische, elektrische oder magnetische Einwirkung gerichtet und geordnet werden können. Hier liegen auch schon Versuche in der Richtung vor[3]), wie rasch sich die Fe_2O_3-Teilchen unter dem Einfluß des magnetischen Feldes einstellen und beim Verschwinden des Feldes ihre ursprüngliche Lage wieder einnehmen. Die Ergebnisse sind nicht eindeutig, weil beim Fe_2O_3-Sol im allgemeinen die Größe der Teilchen, die ultramikroskopisch nicht erkennbar sind, unbekannt ist; die leichter optisch auflösbaren V_2O_5-Sole versprechen besseren Erfolg.

Daß dieses Ordnen der Teilchen infolge äußerer Einflüsse durch ihre Gestalt bedingt ist, darf als sicher gelten. Es ist aber noch eine Frage: Rührt die Doppelbrechung daher, daß sich optisch isotrope, aber nichtkugelige Teilchen gitterartig anordnen, oder stammt die Doppelbrechung daher, daß die Teilchen selbst anisotrop sind? Mit anderen Worten: Hat

---

[1]) *Majorana*, Rend. Accad. d. Linc. **11**, I, 536, 539 (1902); **12**, I, 90, 139 (1902); *Schmauß*, Ann. d. Physik (4), **10**, 658 (1903); **12**, 186 (1903). Namentlich *Cotton* u. *Mouton*, Ann. d. chim. et d. phys. (8), **11**, 145, 289 (1907).

[2]) *Diesselhorst, Freundlich* u. *Leonhardt*, loc. cit., S. 553; *Freundlich*, loc. cit., S. 553. Übrigens haben, wie ich nachträglich fand, schon *Quincke* [Ann. d. Physik (4), **15**, 28 (1904)] und *Tieri* [Rend. Accad. d. Linc. (5), **19**, 470 (1910)] die Doppelbrechung eines Fe_2O_3-Sols beim Bewegen beobachtet, ohne allerdings weitere Folgerungen daraus zu ziehen.

[3]) *Corbino*, Physik. Zeitschr. **11**, 756 (1910).

man es mit einer sogenannten Stäbchendoppelbrechung oder mit einer Eigendoppelbrechung zu tun? Man vermöchte diese zu unterscheiden, wenn man die Teilchen in ein Medium von gleichem Brechungsvermögen einbetten könnte: Bei bloßer Stäbchendoppelbrechung würde die Doppelbrechung verschwinden. Bei der Eigendoppelbrechung würde sie bestehen bleiben. Solche Versuche sind noch nicht ausgeführt worden und schwer auszuführen; aber die Doppelbrechung ist bei allen diesen Solen so erheblich, daß man vorziehen wird, eine Eigendoppelbrechung anzunehmen. Die Stärke der Doppelbrechung geht nicht ohne weiteres der der Schlierenbildung und Beeinflussung des Tyndallichtes beim Fließen parallel. So ist bei den obenerwähnten Wolframsäuresolen (vgl. S. 557) die Schlierenbildung und Veränderung des Tyndallichtes beim Fließen sehr stark, die Doppelbrechung verhältnismäßig schwach, während beim Vanadinpentoxysol und Fe_2O_3-Sol die Doppelbrechung stärker ist. Man kann aber daraus wohl nicht schließen, daß beim V_2O_5- und Fe_2O_3-Sol wesentlich eine Eigendoppelbrechung, beim Wolframsäuresol eine Stäbchendoppelbrechung vorhanden ist, sondern nur, daß eben beim Wolframsäuresol Form und Größe der Stäbchen besonders stark die Veränderung des Tyndallichtes berühren, während die Eigendoppelbrechung merklich geringer ist. Ein kleiner Anteil der Doppelbrechung ist wohl stets Stäbchendoppelbrechung.

Auf die Frage, wie groß diese ist, sei in diesem Abschnitt nicht näher eingegangen, weil noch keine Versuche vorliegen, die in dieser Richtung eine Entscheidung erlauben (vgl. dagegen S. 991). Nur so viel sei bemerkt: Die Stäbchendoppelbrechung muß stets positiv sein, die Eigendoppelbrechung kann positiv und negativ sein. Ist ein stäbchenförmiges Kolloidteilchen infolge seiner Eigendoppelbrechung negativ doppelbrechend, so muß auch die Strömungsdoppelbrechung negativ sein, weil sich die Teilchen mit ihren Achsen in die Strömungslinien stellen. Handelt es sich dagegen um ein negativ doppelbrechendes Scheibchen statt eines Stäbchens, so steht die Achse senkrecht zur Fläche des Scheibchens. Beim Strömen stellt sich das Scheibchen mit seiner Fläche in die Stromlinien, mit der Achse also senkrecht zu den Stromlinien. Die Strömungsdoppelbrechung eines negativ doppelbrechenden Scheibchens ist also positiv, umgekehrt die eines positiv doppelbrechenden Scheibchens negativ[1]). Dieser Umstand erklärt vielleicht die merkwürdige, von *Cotton* und *Mouton*[2]) beobachtete Abhängigkeit der Doppelbrechung des Fe_2O_3-Sols von der Feldstärke, der Größe der Teilchen u. a. m. Sie kommen zum Ergebnis, daß man zur Erklärung der bald

[1]) *Zocher*, Zeitschr. f. physik. Chem. **98**, 313 (1921).
[2]) Loc. cit., S. 561.

positiven und bald negativen Doppelbrechung zwei Arten von Teilchen annehmen muß. Diese unterscheiden sich hiernach möglicherweise durch ihre Stäbchen- oder Scheibenform voneinander.

Mit dieser Betrachtung sind auch die einschränkenden Voraussetzungen erklärt, die auf S. 552 bezüglich des Tyndallichtes und der Schlierenbildung eingeführt wurden. Bei starker Eigendoppelbrechung der Teilchen gelten die dort gegebenen Überlegungen nur, wenn stäbchenförmige Teilchen positiv, scheibenförmige negativ doppelbrechend sind. Denn bei der positiven Doppelbrechung wird der in der Achse des Teilchens schwingende Strahl langsamer fortgepflanzt, also auch stärker absorbiert und reflektiert. Man erhält demgemäß das stärkere Tyndallicht, wenn die Richtung des elektrischen Vektors des einfallenden Lichtes in die Achse des stäbchenförmigen Teilchens und in die Strömungsrichtung fällt. Scheibenförmige Teilchen stellen sich dagegen mit ihrer Fläche in die Strömungslinien, mit ihrer Achse senkrecht dazu. Sind sie negativ doppelbrechend, so wird der ordentliche Strahl, bei dem der elektrische Vektor in die Fläche fällt, stärker absorbiert, stärker reflektiert und gibt das stärkere Tyndallicht.

Eine wichtige, noch nicht eindeutig geklärte Frage ist die nach dem Einfluß der Größe der Teilchen und ihres Abstandes voneinander auf die Strömungsdoppelbrechung. Nach Weigert[1]) soll sie überhaupt nur zustande kommen können, wenn sowohl die Teilchen und ihre Abstände amikronisch sind. Der enge Zusammenhang zwischen der Doppelbrechung und dem Alter der Sole und der beim Altern auftretenden Veränderung des ultramikroskopischen Aussehens ist dann schwer zu erklären.

Sole von bemerkenswerter Doppelbrechung geben einige Farbstoffe, z. B. Benzopurpurin und Anilinblau[2]). Beide Sole sind weitgehend hydrophob. Das des Benzopurpurins entsteht bei bloßem Auflösen des Farbstoffs in Wasser, das des Anilinblaus durch Eingießen der alkoholischen Lösung in einen Überschuß von Wasser. Die Sole des Benzopurpurins zeigen negative Strömungsdoppelbrechung. Eigenartig ist das Verhalten der Anilinblausole. Dieser Farbstoff hat eine starke Absorptionsbande im Orangegelb und Grün. Auf der einen Seite dieser Bande, im Rot, ist das strömende Sol negativ doppelbrechend, im Blau positiv. Infolgedessen treten in der räumlichen Farbenverteilung bei der Strömungsdoppelbrechung Farben auf, die von den gewöhnlich beobachteten weit abweichen;

[1]) *Weigert* u. *Pohle*, Kolloidzeitschr. **28**, 158 u. folg. (1921).
[2]) *Zocher*, loc. cit. S. 557.

sie können hier nicht näher geschildert werden. Unter dem Ultramikroskop läßt dieses Sol stäbchenförmige Micellen erkennen.

Unabhängig von den Farben, die durch die bei der Doppelbrechung auftretende Interferenz entstehen, zeigt die Farbe vieler dieser doppelbrechenden Sole besondere Eigenschaften. Dies gilt von den stark gefärbten Solen, wie denen des V_2O_5 und Fe_2O_3. So ergab sich, daß beim strömenden V_2O_5-Sol der außerordentliche und ordentliche Strahl verschieden stark absorbiert werden, daß also ein Dichroismus vorhanden ist, der Strömungsdichroismus genannt werden kann. Ließ man polarisiertes Licht mit senkrecht schwingendem elektrischen Vektor auf das rechteckige Ausflußrohr fallen, so trat beim Fließen in senkrechter Richtung eine Verdunkelung ein, eine Aufhellung, wenn der elektrische Vektor wagerecht stand. Es wird also der außerordentliche Strahl stärker absorbiert als der ordentliche, denn beim außerordentlichen Strahl stehen die Schwingungen parallel zur Längsachse der Teilchen. Da beim Fließen sämtliche Teilchen senkrecht gestellt werden, so wird die Absorption stärker, als sie im ruhenden Sol war, wenn Licht mit senkrechtem elektrischen Vektor auffällt. Die Absorption wird schwächer beim wagerechten Vektor, weil ja beim Fließen das eine Drittel der Teilchen, das im ruhenden Sol als wagerecht liegend anzusehen ist und diesen Vektor stark absorbiert, nun senkrecht gestellt weniger stark adsorbiert. Diese stärkere Absorption des außerordentlichen Strahls ist im Einklang mit der Regel von *Babinet*, nach der in absorbierenden doppelbrechenden Medien derjenige Strahl stärker absorbiert wird, der sich langsamer fortpflanzt, und dies ist ja der stärker gebrochene außerordentliche Strahl.

Das Tyndallicht macht immer einen bestimmten Bruchteil des im ganzen durch die Teilchen des Sols absorbierten Lichtes aus. Ferner liegen die Umstände, die einem starken Abbeugen des Lichtes günstig sind, in der Regel auch der Absorption günstig: Sie wird stark sein, wenn der elektrische Vektor parallel zur Längsausdehnung des nichtkugeligen Teilchens steht, schwach, wenn senkrecht dazu. Allerdings heißt es hier wieder dieselben Einschränkungen machen wie auf S. 552: entweder muß die Stäbchendoppelbrechnug überwiegen, oder, falls die Eigendoppelbrechung überwiegt, muß sie positiv sein bei stäbchenförmigen Teilchen, negativ bei scheibenförmigen. Man findet deshalb unter diesen Voraussetzungen ähnliche Veränderungen beim Fließen, wie sie oben (S. 555) für das Tyndallicht beschrieben wurden, auch bei der Absorption der Sole mit nichtkugeligen Teilchen: Einer Aufhellung — Verstärkung des Tyndallichtes — entspricht verstärkte Absorption, einer Schwächung des Tyndallichtes

eine geringere Absorption. Bei kugeligen Teilchen ist natürlich auch die Absorption vom Fließen unabhängig. Dies Verhalten und der weitgehende Parallelismus mit dem Verhalten gegenüber dem Tyndallicht wurde von *Diesselhorst* und *Freundlich*[1]) bestätigt.

Der Dichroismus äußert sich beim V_2O_5-sol nicht bloß in einer Verstärkung oder Schwächung des durchtretenden polarisierten Lichtes, sondern auch in einer Veränderung seiner Farbe[2]). Wenn das Licht mit senkrecht stehendem elektrischen Vektor beim Fließen verdunkelt wird, erscheint es auch röter; das Spektrum erstreckte sich in der Tat von 710 bis 582 $\mu\mu$, während es beim ruhenden Sol bis 558 $\mu\mu$ ging. Bei wagerechtem elektrischen Vektor erschien das Licht beim Fließen gelber, das Spektrum dehnte sich bis 542 $\mu\mu$ aus.

Alle diese Umstände, bei denen das die Teilchen durchsetzende Licht so tiefgreifende Veränderungen erfährt, sprechen zwingend dafür, daß auch die starke Doppelbrechung auf einer Anisotropie der Moleküle beruht, die die nicht kugeligen Teilchen aufbauen.

Quantitativ ist das Verhalten des V_2O_5-Sols noch nicht untersucht worden. Die Abhängigkeit der Doppelbrechung des Fe_2O_3-Sols von der Stärke des Magnetfeldes und der Konzentration des Sols ist nach Messungen von *Cotton* und *Mouton*[3]) recht verwickelt, läßt sich aber wahrscheinlich in der oben (S. 562) angegebenen Weise aus dem verschiedenartigen Verhalten von Stäbchen und Scheiben bei der Strömungsdoppelbrechung verständlich machen. Möglicherweise wird es gelingen, den Feinbau dieser Kolloidteilchen durch Messen dieser quantitativen Beziehungen aufzuklären.

Die Formart der Kolloidteilchen in lyophoben Solen.

Die in den vorausgehenden Abschnitten beschriebenen Erscheinungen lehren unzweideutig, daß die Frage nach der Formart der Kolloidteilchen keineswegs einfach und in Bausch und Bogen zu beantworten ist, sondern von Fall zu Fall entschieden werden muß. Es herrschte früher vielfach die Meinung, der ich auch zuneigte, daß bei weitaus den meisten Solen die Teilchen als amorph-fest angesehen werden könnten, also im gleichen Zustand, wie ihn die glasartigen Schmelzen bei raschem Unterkühlen haben. Folgender Umstand gibt dieser Auffassung eine gewisse Berechtigung: Bei einer Mehrzahl lyophober Sole entstehen die Teilchen durch

[1]) Loc. cit., S. 552.

[2]) *Diesselhorst, Freundlich* u. *Leonhardt*, loc. cit., S. 553; *Freundlich*, loc. cit., S. 553.

[3]) Loc. cit., S. 561.

rasches Aufheben einer Übersättigung, also unter Bedingungen, unter denen die unbeständige amorph-feste Formart an Stelle der beständigen kristallinischen bevorzugt entsteht.

So schien es auch nicht unmöglich, daß die Teilchen der Metallsole amorph-fest seien. Aber schon die optischen Eigenschaften der Gold- und Silbersole lehren, daß dies nicht der Fall ist. Wie erwähnt (vgl. S. 527), nähern sich die Teilchen zwar der Kugelform, aber der Polarisationszustand des Tyndallichts zeigt, daß sie doch in bestimmter Weise davon abweichen, also voraussichtlich oktaedrische Kriställchen sind. Den eindeutigen Beweis für den kristallinen Bau dieser Teilchen brachten Versuche nach dem Verfahren von *Debye* und *Scherrer* (vgl. S. 453). Es wurden von *Scherrer* Röntgenogramme von gefälltem, grobkristallinem Gold mit denen der Teilchen von Goldsolen verglichen[1]); ein käufliches, geschütztes Sol der Firma *von Heyden* und ein mit Gelatine geschütztes amikronisches Sol, das *Zsigmondy* hergestellt hatte, wurden untersucht, und zwar das aus den Solen gewonnene trockene Pulver der dispersen Phase. In allen Fällen erhielt man Linienspektren, und die Linien der aus dem Sol stammenden Micellen lagen an genau den gleichen Stellen wie die der gröberen Goldkristalle. Sie waren nur viel breiter. Aus der Breite der Linien ergab sich nach der Formel (2), S. 455 eine Kantenlänge der würfelförmig angenommenen Goldteilchen des *Zsigmondyschen* Sols von 1,86 $\mu\mu$. Dieser stimmt gut überein mit dem Werte von 1,6 $\mu\mu$, den man durch Messung des osmotischen Druckes (vgl. S. 764) fand. Auch bei den käuflichen Silbersolen der Firma *von Heyden* fand *Scherrer* das Linienspektrum des Silbers.

Es ist also nicht mehr zu bezweifeln, daß die Teilchen dieser Sole aus kleinsten Kriställchen bestehen, oder richtiger ausgedrückt, daß in den Micellen dieser Sole kleinste Kristalle der Metalle enthalten sind. Das sonstige Verhalten dieser Teilchen steht mit dieser Tatsache nicht im Widerspruch. Dampft man Gold- oder Silbersole zur Trockne ein, oder koaguliert man sie mit Elektrolyten, so scheidet sich die disperse Phase als festes feines Pulver ab, das man unbedenklich als äußerst fein kristallinisch ansehen darf, wenn es auch unter dem Mikroskop nicht deutlich eine Struktur erkennen läßt. Vermutlich wird für andere Metallsole ähnliches gelten.

Weniger einfach steht es beim Vanadinpentoxydsol. Hier drängt sich natürlich der Gedanke auf, daß man es mit kleinen stäbchenförmigen Kristallen zu tun hat. *Reinders*[2]) konnte auch zeigen, daß, wenn

[1]) *Zsigmondy*, Kolloidchemie, 3. Aufl. 1920, S. 399 u. folg.
[2]) Kolloidzeitschr. **21**, 161 (1917).

man bei einem kristallinischen Stoff, wie Chlorsilber u. a., die Kristallisation durch Kolloide, wie Gummi u. a., hemmt (siehe S. 818), man Sole oder Suspensionen erhält, die weitgehend ähnliche Eigenschaften haben, wie sie Vanadinpentoxydsole zeigen. Ein Versuch nach *Debye* und *Scherrer* lehrte[1]), daß auch hier die aus einem älteren Sol stammenden, durch vorsichtiges Eintrocknen gewonnenen Teilchen ein Röntgenogramm mit breiten Linien geben, und zwar liegen die Linien an den gleichen Orten wie die eines Pulvers von geschmolzenem und kristallinisch erstarrtem V_2O_5. Aus der Breite der Linien geht hervor, daß die im Sol enthaltenen Kriställchen sehr klein sind.

Das makroskopische Verhalten der dispersen Phase erscheint überraschend in Anbetracht dieses kristallinischen Baus. Koaguliert man ein konzentriertes Sol, das starke Doppelbrechung und stäbchenförmige Beugungsbilder im Ultramikroskop zeigt, so gesteht es zu einer Gallerte, verdünntere scheiden schleimige, manchmal watteartige Massen ab; beim Eindampfen erhält man hornartige Massen von muscheligem Bruch, oder, wenn die Menge disperser Phase klein ist, schön rote, zusammenhängende, durchscheinende Häute, die Lacküberzügen gleichen. Kurzum, diese ausgeschiedenen Massen von Vanadinpentoxyd verhalten sich eigentlich wie das Urbild eines amorph-festen Stoffes, bei dem man nicht vermuten würde, daß er irgend kristallinische Eigenschaften hätte, wenn nicht die Doppelbrechung, die Gestalt der Teilchen und entscheidend das Röntgenspektrogramm einen eines anderen belehrten. Wie dies Verhalten zu erklären ist, steht dahin. Vielleicht hat man es mit den Kriställchen eines Hydroxyds zu tun, die folgende Eigenschaften haben. Ihre Kristallisationsgeschwindigkeit ist sehr klein, so daß sie sich nur äußerst langsam vergrößern. Es ist dies ja auch von anderen Kristallen bekannt (vgl. S. 459). Es spielt deshalb weniger das eigentliche Wachsen der Kristalle eine Rolle, als das Zusammentreten der Kriställchen zu größeren Flocken, wie es später (vgl. S. 570) bei der Koagulation betrachtet wird. Sie erzeugen hierbei wesentlich infolge ihrer Gestalt ein feines Netzwerk, das große Mengen Wasser umschließen kann, ein Verhalten, wie es gleichfalls gelegentlich der Koagulation noch zu erörtern ist (vgl. S. 603). Die so entstehenden wasserreichen Gebilde bedingen das Auftreten der amorph erscheinenden Abscheidungen. Möglicherweise kommt noch der Umstand hinzu, daß in das Raumgitter der Kristalle selbst Wassermoleküle eingelagert sein können, wie bei den quellbaren Kristallen der Eiweißstoffe u. dgl. (vgl. S. 997).

---

[1]) Siehe *Zocher*, Zeitschr. f. physik. Chem. **98**, 312 (1921).

Das Verhalten alter Fe_2O_3-Sole ist weniger schwer zu deuten. Sie benehmen sich, wie man es erwarten durfte. Frische Sole, die eine geringe Doppelbrechung zeigen, geben stark gallertartige Flocken, dagegen sind bei alten Solen mit starker Doppelbrechung die Flocken weit körniger und kristallinischer.

Bei den obenerwähnten Benzopurpurinsolen beobachtet man ein Verhalten, das auf diese ganzen Erscheinungen ein helles Licht wirft[1]). Erzeugt man das Sol durch Auflösen des Farbstoffes in Wasser und erwärmt es, so ist es völlig klar und zeigt keine Strömungsdoppelbrechung. Auch nicht nach dem Abkühlen — vorausgesetzt, daß es nicht zu konzentriert ist. Wenn man es langsam koaguliert, indem man zu 100 ccm eines 0,1%igen Sols 8—12 ccm einer etwa 1-mol. *KCl*-Lösung zusetzt, so wird die Flüssigkeit stark strömungsdoppelbrechend und schlierend. Auf Zugabe von noch mehr Elektrolyt setzt sich der Farbstoff in Flocken ab. Peptisiert man diese aufs neue durch Waschen mit kaltem Wasser, so erhält man wieder ein strömungsdoppelbrechendes und schlierendes Sol, das erst durch Erwärmen diese Eigenschaften verliert. Wenn man dagegen ein klares, durch Erwärmen hergestelltes, nicht doppelbrechendes Sol durch Eingießen in einen Überschuß der koagulierenden Elektrolytlösung rasch flockt, und die so entstandenen Flocken mit Wasser in der Kälte peptisiert, so gelangt man ohne weiteres Erwärmen zu einem nichtdoppelbrechenden; nichtschlierenden Sol.

Hier hat man es also in der Hand, nach Belieben doppelbrechende und nichtdoppelbrechende Sole zu erhalten. In verdünnter Lösung sind die Micellen des durch Erwärmen hergestellten Sols so klein, daß sie keine Strömungsdoppelbrechung bedingen. Koaguliert man sie rasch, so treten sie regellos zu größeren Flocken zusammen, und diese zerteilen sich beim Peptisieren wieder zu so kleinen Micellen, wie sie ursprünglich vorhanden waren, oder auch zu größeren Micellengruppen, die aber so unregelmäßig gebaut sind, daß sie keine Strömungsdoppelbrechung zeigen. Koaguliert man dagegen das nichtdoppelbrechende Sol langsam, so treten die Micellen zu größeren, regelmäßig gebauten Gruppen zusammen, die jetzt Strömungsdoppelbrechung hervorrufen. Derartige Gruppen bleiben erhalten, wenn man die so erzeugten Flocken wieder peptisiert.

Bei den anderen hydrophoben Solen, namentlich denen der Sulfide, des Selens u. a., hat man vorerst keine Ursache, die Teilchen nicht als amorph-fest anzusprechen. Namentlich gilt dies auch von anderen Hydroxydsolen; es wurde ja schon oben (vgl. S. 457) erwähnt, daß Beryl-

---

[1]) *Zocher*, Zeitschr. f. physik. Chem. **98**, 319 u. folg. (1921).

liumhydroxyd, unter ähnlichen Bedingungen ausgeschieden wie bei der Bereitung eines Sols, im Röntgenogramm amorph-fest ist. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß auch bei manchen von diesen die genauere Untersuchung zur Erkenntnis führt, daß die Teilchen äußerst fein kristallinisch sind.

Die Beständigkeit lyophober Sole. Allgemeines.

Zu einer Gruppe besonders wichtiger und eigenartiger Erscheinungen gelangt man, wenn man die Beständigkeit hydrophober Sole erörtert. Es kann sich zunächst nur um wäßrige Sole handeln, da sich über nichtwäßrige nur vereinzelte Erfahrungen angesammelt haben. Wichtig sind diese Erscheinungen, weil sie in der Technik sowohl wie bei den Lebewesen eine bedeutsame Rolle spielen, eigenartig, weil eine Reihe ganz verschiedener Vorgänge eng miteinander verknüpft sind in einer Weise, wie man ihr ähnlich kaum begegnet. Es ist deshalb nicht erstaunlich, daß trotz vieljähriger Arbeit von verschiedenen Seiten aus die zu beantwortenden Fragen noch immer nur zum Teil gelöst sind.

Schon früher (vgl. S. 506) wurde bemerkt, daß das Gleichgewicht, dem ein Sol zustrebt, das *Perrinsche* Sedimentationsgleichgewicht ist. Die Fallgeschwindigkeit ist aber für die kleinen Teilchen so gering, daß es wohl meist innerhalb der Zeit, in der man das Sol beobachtet, gar nicht zur Ausbildung des Gleichgewichts kommt. Es ist die besondere Eigentümlichkeit der hydrophoben Sole, daß kleine Elektrolytkonzentrationen diesen Gleichgewichtszustand sowohl wie die Bedingungen des Fallens dadurch völlig verändern können, daß sie die Teilchen zu gröberen Flocken zusammentreten lassen, die sich dann viel rascher absetzen. Die wirksamen Elektrolytmengen sind oft so klein, daß von vornherein vorhandene Elektrolytreste oder kleine Fremdstoffmengen, die sich von der Wand der Gefäße lösen, diese Flockung oder Koagulation bewirken können. Die Ausdrücke Flockung und Koagulation werden im folgenden als gleichbedeutend verwendet. Die Flockung durch Elektrolyte überragt an Wichtigkeit weitaus die anderen Einflüsse, die für die Beständigkeit der Sole in Frage kommen; von diesen anderen Einflüssen lassen sich viele auf sie zurückführen. Es wird deshalb zunächst nur die Flockung durch Elektrolyte betrachtet.

Sie beruht, wie schon gesagt (vgl. S. 468) nicht darin, daß die Elektrolyte unmittelbar die *Brownsche* Molekularbewegung verändern. Die Kolloidteilchen zeigen dieselbe Verschiebung vor wie nach dem Elektrolytzusatz, und dennoch haben sich die Micellen verändert. Dies äußert sich in folgendem: Vor dem Elektrolytzusatz beobachtet man bei einem be-

ständigen Sol unter dem Ultramikroskop nur äußerst selten, daß sich zwei Teilchen beim Berühren zusammenlagern, nur selten, daß sie an der Wand des Beobachtungstroges kleben bleiben. Nach dem Zusatz der für die Flockung genügenden Elektrolytmenge erscheint es als Regel, daß zwei Teilchen, die sich genügend genähert haben, aneinander haften bleiben und sich als größere Flocken, der Schwere folgend, absetzen, ebenso, daß sie an der Wand des Troges kleben.

Makroskopisch äußert sich der Vorgang darin, daß sich das ursprünglich klare Sol gleich oder einige Zeit nach dem Elektrolytzusatz stark trübt; bald sind die entstandenen Flocken so groß, daß sie ohne weiteres als solche erkennbar sind. Sie setzen sich als Satz am Boden des Gefäßes ab oder erfüllen die ganze Flüssigkeit als gallertige Masse. Bekanntlich hängt die Farbe der Sole stark von der Größe und Gestalt der Teilchen ab (vgl. S. 524). Infolgedessen geht häufig mit der Elektrolytkoagulation eine Farbenänderung Hand in Hand, so bei vielen Metallsolen. Besonders schön und deutlich ist sie bei den roten Goldsolen. Sobald sich die einzelnen Goldteilchen zu Doppel- und Vielfachteilchen zusammenballen, wird die Farbe des Sols violett oder blau; der Übergang ist meist so rasch und klar, daß man ihn als einen Umschlag bezeichnen kann. Einen ähnlichen Farbumschlag, auch von Rot in Blau, fand *Wo. Ostwald*[1]) beim Kongorubinsol; auch bei einigen Sulfidsolen wurden Farbenänderungen beobachtet[2]).

Die Erforschung der Flockung wird nun dadurch sehr erschwert, daß man kein ausgiebiges und handliches Verfahren hat, um sie zu messen. Es handelt sich offenbar um einen Geschwindigkeitsvorgang, um die zeitliche Abnahme der Zahl der ursprünglichen Teilchen. Makroskopisch ist diese offenbar schwierig zu verfolgen, da sich die äußeren Veränderungen beim Übergang der ursprünglichen Teilchen in größere Flocken recht allmählich vollziehen und sie verhältnismäßig gering sind, selbst wenn sie mit einer Farbenänderung verbunden sind, wie beim Goldsol. *Paine*[3]), der als erster eine Koagulationsgeschwindigkeit (abgekürzt Ko.-G.) in einem Kupfersol — richtiger Kupferoxydsol, denn bei der Herstellung tritt sicher eine Oxydation ein (vgl. S. 513) — gemessen hat, ging so vor, daß er aus dem mit Elektrolyt versetzten Sol von Zeit zu Zeit Proben entnahm, durch kräftiges Rühren und Erhitzen die gröberen Flocken von den feineren trennte und die letzteren, die in der Flüssigkeit verteilt geblieben waren, mit Salpetersäure titrierte; die *CuO*-Teilchen lösen sich

[1]) Kolloidchem. Beiheft. **10**, 179 (1919).

[2]) *Fr. V. v. Hahn*, Kolloidzeitschr. **27**, 172 (1920) (beim Selensulfid- und Silbersulfidsol).

[3]) Kolloidchem. Beiheft. **4**, 24 (1912).

nämlich in dieser, namentlich in der Wärme, so glatt, daß man ihre Menge durch Titrieren bis zum Auftreten des ersten Säureüberschusses bestimmen kann. Bei diesem Verfahren spielt der später noch näher zu erörternde Umstand eine Rolle, daß gröbere Teilchen durch Rühren rascher zusammengeballt werden als kleine (vgl. S. 600).

Andere Fälle von makroskopischer Meßmöglichkeit finden sich bei Hydroxydsolen, z. B. dem Aluminiumhydroxydsol[1]) und dem Cerihydroxydsol[2]). Manche, nicht alle Sole dieser Art setzen keine Flocken ab, sondern werden bei der Koagulation gleichförmig zähflüssiger, schließlich gallertartig. Man kann den zeitlichen Verlauf der Zähigkeitsänderung verfolgen und annehmen, daß sie der Koagulation parallel geht. Dies ist sicher bloß ganz angenähert der Fall. Denn nur bei einigen Elektrolyten mit anorganischen Kationen und Anionen ist auch der bei der Flockung des Al_2O_3-Sols erreichte Endwert der Zähigkeit von der Natur des Elektrolyten unabhängig, wie man es durchaus verlangen müßte, wenn Zähigkeitsänderung und Koagulation einander proportional wären.

Die Zähigkeit eines Sols verändert sich bei der Flockung in einer ziemlich verwickelten Weise. Es kann deshalb dies Verhalten erst einigermaßen gedeutet werden, wenn weiter auf den Koagulationsvorgang eingegangen worden ist (vgl. S. 602).

Bei Solen, wie den Goldsolen, die ihre Farbe bei der Koagulation stark ändern, kann man den zeitlichen Verlauf auch spektrophotometrisch verfolgen[3]).

Weitaus am einwandfreisten ist das von *Zsigmondy*[4]) und seinen Mitarbeitern an Goldsolen und von *Kruyt* und *van Arkel*[5]) an Selensolen verwandte ultramikroskopische Verfahren: Man bestimmt von Zeit zu Zeit an einem koagulierenden Sole die Teilchenzahl. Auch hier sind erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden und Störungen zu berücksichtigen: der Einfluß der Wände und amikronischer Teilchen und die Notwendigkeit,

---

[1]) *Miyazawa*, Journ. Chem. Soc. Tokio **33**, 1179, 1210 (1912); *Ishizaka*, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 97 (1913); *Freundlich* u. *Ishizaka*, ebendort **85**, 398 (1913); *Gann*, Kolloidchem. Beiheft. **8**, 64 (1916).

[2]) *Fernau* u. *Pauli*, Biochem. Zeitschr. **70**, 426 (1915); Kolloidzeitschr. **20**, 20 (1917).

[3]) *Mukherjee* u. *Papaconstantinou*, Journ. Chem. Soc. **117**, 1563 (1920).

[4]) Nachricht. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen 1907, 1; Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 148 (1917); Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 600 (1918); *Westgren* u. *Reitstötter*, ebendort **92**, 750 (1918).

[5]) Chemisch Weekblad **16**, 220 (1919); *A. E. van Arkel*, Uitvlokkingssnelheid van het selensol. Diss., Utrecht 1920; *Kruyt* u. *A. E. van Arkel*, Rev. d. trav. chim. d. Pays-Bas **39**, 656 (1920).

für jede einzelne Bestimmung der Teilchenzahl genügend viel Einzelwerte zu erhalten.

Die Koagulation hängt in so ausgezeichneter und besonderer Weise von der Natur der Elektrolyte ab, daß man sich zunächst damit begnügte, die großen zwischen ihnen vorhandenen Unterschiede mit Hilfe halbquantitativer Verfahren festzustellen. Dies läßt sich viel leichter verwirklichen. Man verfolgte also nicht den vollen Flockungsverlauf, sondern bestimmte für verschiedene Elektrolyte diejenigen Konzentrationen, die die gleiche Veränderung im Sol innerhalb einer bestimmten Zeit hervorriefen; etwa innerhalb 5 Minuten die Blaufärbung eines roten Goldsols, oder innerhalb 1 oder 2 Stunden die völlige Flockung eines Eisenhydroxyd-, Arsentrisulfidsols oder anderer Sole. Es wird also ein einzelner Punkt der Ko.-G.-Kurve festgelegt. Man nennt die derart gemessene Elektrolytkonzentration den Koagulationswert (abgekürzt Ko.-W.) oder Flockungswert. Wie man später sehen wird, haben diese Werte bei dem besonderen Verlauf der Ko.-G.-Kurve doch einen bestimmten, gut erkennbaren Sinn. In seiner Eigenschaft als eines koagulierenden Mittels wird der flockende Elektrolyt oder das für die Flockung besonders wirksame Ion Koagulator genannt.

Die Koagulation durch Elektrolyte ist fraglos der Einfluß, der für die Beständigkeit überall im Vordergrund steht. Ganz vernachlässigen darf man aber auch die wahre Löslichkeit der Teilchen nicht. Sie hat zur Folge, daß sich die Teilchen vergrößern und schließlich die Grenze erreichen, bei der das Sol nicht mehr beständig ist. Daß sich Sole von $BaSO_4$, $AgCl$ u. a. in Wasser so schlecht halten, beruht mit darauf, daß diese Stoffe schon zu löslich sind. Es ist durchaus wahrscheinlich[1]), daß die Metalle, Oxyde usw., die so bevorzugt kolloide Lösungen geben, eine weit geringere Löslichkeit haben. Aber dieser Einfluß tritt doch sehr gegen die Koagulation zurück, und man begegnet immer wieder Fällen, z. B. beim V_2O_5-Sol (vgl. S. 567), wo das Vergrößern der Teilchen im Lauf der Zeit doch eher einer Flockung als einem Anwachsen zu einheitlichen, größeren Kriställchen gleicht.

Die Abhängigkeit der Flockung von der Natur des Sols und des Elektrolyten.

Mit welchen anderen Eigenschaften der Micellen hängt es zusammen, daß sie nach dem Zusatz des Elektrolyten aneinander und an den Wänden haften bleiben? Diese Frage läßt sich, wenn auch vielleicht noch nicht allgemein, so doch in manchen Grenzfällen eindeutig beantworten. Zu-

[1]) *v. Weimarn*, Kolloidzeitschr. **4**, 130 u. folg. (1909).

nächst einige Möglichkeiten, die sich ausschließen lassen. Bei Ölemulsionen, die bezüglich der Flockung große Ähnlichkeit mit anderen hydrophoben Solen haben, stellte *Ellis*[1]) fest, daß das Konzentrationsgebiet des Koagulators, in dem die Öltröpfchen rasch koagulieren, in keinem Zusammenhang steht mit der Grenzflächenspannung Öl - wäßrige Lösung. Es wurde dann von *Ellis*[1]) und *Powis*[2]) mit Hilfe kataphoretischer Versuche die Ladung der Öltröpfchen bei verschiedenen Koagulatorkonzentrationen bestimmt. Die zuerst von *Hardy*[3]) ausgesprochene, weit verbreitete Meinung, die Koagulation trete ein, wenn die Teilchen völlig entladen seien, also den isoelektrischen Punkt erreicht hätten, bestätigte sich gleichfalls nicht. Wohl aber stellte sich bei diesen Versuchen von *Powis* heraus, daß, sobald das elektrokinetische Potential ζ an der Grenzfläche Öl - Lösung

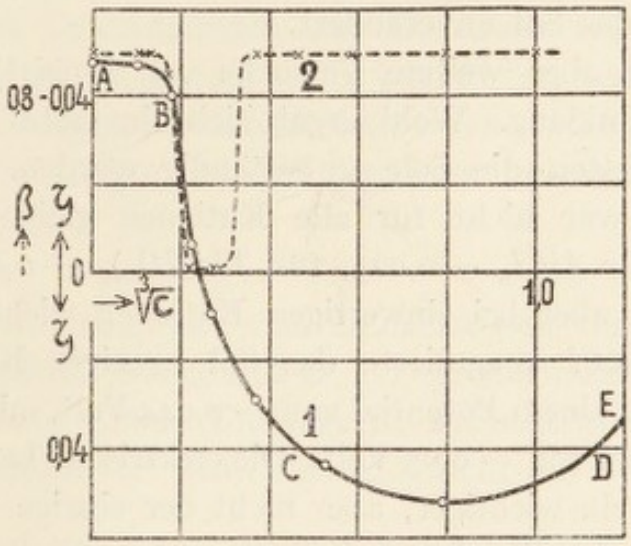


Fig. 97. Beziehung zwischen dem elektrokinetischen Potential ζ und dem Trübungsgrad β.

bzw. die elektrische Ladung e unterhalb eines bestimmten Absolutwertes sinkt, die Koagulation vor sich geht. Schlagend geht dies aus Fig. 97 nach *Powis* hervor: Als Abszissen sind die Kubikwurzeln aus den Konzentrationen[4]) des Elektrolyten $ThCl_4$ aufgetragen, als Ordinaten in Kurve 1 die Potentialdifferenz ζ, in Kurve 2 der Trübungsgrad β. Dieser ist natürlich dem Grade der Koagulation umgekehrt proportional: je geringer die Trübung, je mehr Tröpfchen sich als zweite Phase oben abgeschieden haben, um so stärker die Koagulation. Man sieht, wie die Emulsion unbeständig wird, sobald ζ den Wert $\mp$ 0,04 Volt erreicht. Man hat eine scharf geprägte

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 597 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 186 (1915).
[3]) Proc. Roy. Soc. London **66**, 110 (1900).
[4]) Dies nur, um die Zeichnung übersichtlicher zu machen.

Flockungszone zwischen zwei Nichtflockungszonen. Wenn bei noch höheren Elektrolytgehalten das Potential wieder kleinere positive Werte als + 0,04 Volt annimmt, verringert sich auch die Beständigkeit wieder. Bei den Ölemulsionen hatte dieses kritische Potential, das als erstes kritisches Potential bezeichnet werden soll — ihm entspricht die erste kritische Ladung — für Salze mit Kationen verschiedener Wertigkeit nahezu den gleichen Wert; bei KCl etwa — 0,030, für $BaCl_2$ — 0,028, für $AlCl_3$ — 0,030 Volt. Auf ein ähnliches Verhalten konnte *Powis* aus den Versuchen *Burtons* (vgl. S. 357) an einem positiven CuO-Sol schließen. Dieses Sol wurde unbeständig, wenn die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit einen Wert unter $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ cm/sec für Volt/cm erreicht hatte, das Potential ζ der Teilchen auf etwa + 0,021 Volt gesunken war, und zwar galt dies für K_2SO_4, K_3PO_4 und $K_3Fe(CN)_6$. Wurde ein so niedriger Wert nicht erreicht, so blieb das Sol unverändert.

Hiermit waren aber weitere Versuche von *Powis*[1]) an As_2S_3-Solen nicht völlig im Einklang. Wohl ergab sich ein erstes kritisches Potential, unterhalb dessen die Sole unbeständig wurden. Aber der Wert dieses Potentials war nicht für alle Kationen gleich. Es betrug für $BaCl_2$ — 0,026, für $AlCl_3$ — 0,025, für $Th(NO_3)_4$ — 0,026 Volt in guter Übereinstimmung, aber bei einwertigen Kationen wichen die Werte erheblich ab; mit KCl koagulierte das Sol in einer Konzentration von 40 Millimol i. L. bei einem Potential von — 0,044 Volt, mit HCl bei 30 Millimol und einem Wert von — 0,05 Volt. Die elektrische Ladung der Teilchen ist also jedenfalls ein wichtiger, aber nicht der einzige Umstand, der die Koagulation bedingt. Welcher Art dieser andere Einfluß ist, steht noch dahin. *Powis* betont, daß die Ölemulsionen und das CuO-Sol teilchenarm waren, das As_2S_3-Sol dagegen verhältnismäßig konzentriert; er spricht ferner von der aussalzenden Wirkung des Kalisalzes bei einem höheren Potential. Ich vermute, daß sich hier der Einfluß geltend macht, der so auffallend bei der Koagulation durch Elektrolytgemische zutage tritt (vgl. S. 635) und mit der Hydratation zusammenzuhängen scheint. Man kann also nur mit einer gewissen Annäherung sagen, daß das gleiche kritische Potential für alle Elektrolyte erreicht wird, und daß dann Koagulation stattfindet. Nahezu richtig ist dies wohl nur bei weitgehend elektrokratischen Solen, zu denen die Ölemulsionen, wahrscheinlich die Goldsole, die Schwefelsole nach *Weimarn* (vgl. S. 634) u. a. zählen. Im folgenden wird von der vereinfachenden Annahme Gebrauch gemacht, daß auch Sole, wie die der Sulfide, Hydroxyde u. a. allen Elektrolyten gegenüber bei ein und dem-

[1]) Journ. Chem. Soc. London **109**, 734 (1916).

selben kritischen Potential unbeständig werden, obwohl dies nur mit Einschränkung gilt.

Es ist also eine Veränderung der elektrischen Eigenschaften der Micelle eine wesentliche Ursache der Flockung. Verzichtet man auf die Einzelheiten im zeitlichen Verlauf und fragt man nur: Was ist erforderlich, daß überhaupt eine Koagulation statthat, oder daß sie einen bestimmten Betrag erreicht, so läßt sich dieser einseitige Ausschnitt aus dem ganzen Erscheinungsgebiet weitgehend als elektrokinetische Erscheinung beschreiben. Handelt es sich doch darum, daß die Ladung ε um einen bestimmten Betrag verringert werden muß, damit Flockung eintritt. Die Koagulationswerte sind Zahlen, bei denen man sich begnügt, die Koagulation wesentlich von dieser einen Seite aus zu betrachten. Für sie gelten daher in gewissem Umfang die Gesetzmäßigkeiten, die für die Beeinflussung der elektrokinetischen Erscheinungen der Elektrosmose, Kataphorese usw. durch Elektrolyte gelten, wie sie auf S. 350 erörtert wurden. Die Flockung ist in dieser Hinsicht genauer untersucht worden als die eigentlichen elektrokinetischen Erscheinungen, so daß für sie oft reichlich Erfahrungen vorliegen, die dort fehlen.

Bei der Elektrokinese hat man zunächst den Gegensatz von positiv und negativ geladener Wandschicht. Dementsprechend zeigen positive und negative Sole in vollem Umfange ein symmetrisches Verhalten: Dem Verhalten der Anionen bei den einen entspricht das der Kationen bei den anderen.

Offenbar ist es die entladende Wirkung der Ionen (siehe S. 352), auf die es vor allem ankommt. Die Entladung wird immer durch die Ionen bewirkt, welche die entgegengesetzte Ladung tragen wie die Teilchen des Sols; in diesem Sinne wirksam sind also bei positiven Solen die Anionen, bei negativen die Kationen. Man findet wiederum den Einfluß der Adsorbierbarkeit[1]) des wirksamen Ions und seiner Wertigkeit[2]), welch letztere gleichfalls auf der Adsorbierbarkeit beruht. Die nachfolgenden Tab. 112, 113 und 114 geben ein deutliches Bild von diesem Verhalten. In ihnen handelt es sich um Ko.-W. γ in Millimolen im Liter, die stets auf die Konzentration des Koagulators nach dem Verdünnen durch das Sol bezogen sind. Die Messungen wurden in recht verschiedener Weise angestellt:

---

[1]) *Freundlich*, Kolloidzeitschr. **1**, 321 (1907); Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 385 (1910).

[2]) Zuerst von *H. Schulze* [Journ. f. prakt. Chemie **25**, 431 (1882); **27**, 320 (1883)] beobachtet.

Tabelle 112.

Flockungswerte einiger negativer hydrophober Sole.

γ (Millimol i. L.)

Elektrolyt	γ von As_2S_3-Sol[1] (1,85 g i. L.)	von *Au*-Sol[2]	von *Pt* Sol[3] (0,14 g i. L.)	von Kongorubinsol[4] (0,1 g i. L.)
$NaOH$	—	—	130	etwa 390
$\frac{K_3\text{-zitrat}}{3}$	> 240	—	—	$\frac{Na_3\text{-zitrat}}{3}$ 525
K-azetat	110	—	—	—
K-formiat	86	—	—	—
K-benzoat	—	17	—	—
$LiCl$	58	—	—	—
$NaCl$	51	24	2,5	105
KCl	49,5	—	2,2	96
KNO_3	50	25	—	102
$\frac{K_2SO_4}{2}$	65,5	23	—	102
HCl	31	5,5	—	0,23
$\frac{H_2SO_4}{2}$	30	—	0,24	0,24
$AgNO_3$	—	—	0,22	—
Anilinchlorid	2,5	—	—	0,37
Morphiumchlorid	0,42	0,54	—	—
Kristallviolett	0,165	—	—	—
Neufuchsin	0,11	0,002	—	—
$Ba(OH)_2$	—	—	0,058	etwa 4
$MgCl_2$	0,72	—	—	1,7
$MgSO_4$	0,81	—	—	0,39
$CaCl_2$	0,65	0,41	—	—
$SrCl_2$	0,635	—	—	—

[1]) Diese Zahlen nach Messungen von *Freundlich* sind insofern nicht ganz einwandfrei, als sie an verschiedenen Solen gemessen und dann auf ein Bezugssol umgerechnet wurden, ohne genügend zu berücksichtigen, daß sich der Gehalt eines Sols an disperser Phase bei verschieden stark wirkenden Koagulatoren verschieden stark geltend macht (siehe S. 614). Aber der Unterschied im Gehalt und der Betrag der Umrechnung waren meist nicht groß.

[2]) Durch Reduktion mit Formaldehyd nach *Zsigmondy* bereitet (vgl. S. 693); Messungen von *Freundlich* u. *v. Elissafoff* [Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 417 (1912)].

[3]) Messungen von *Freundlich* [Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 152 (1903)].

[4]) Messungen von *Wo. Ostwald* [Kolloidchem. Beihefte **10**, 209 (1919)].

Elektrolyt	γ von As_2S_3-Sol (1,85 g i. L.)	von *Au*-Sol	von *Pt*-Sol (0,14 g i. L.)	von Kongorubinsol (0,1 g i. L.)
$BaCl_2$	0,69	0,35	0,058	—
$ZnCl_2$	0,685	—	—	—
$UO_2(NO_3)_2$	0,64	2,8	0,065	—
$Pb(NO_3)_2$	—	—	0,011	—
Chininsulfat	0,24	—	—	—
$AlCl_3$	0,093	—	—	0,245
$Al(NO_3)_3$	0,095	—	—	—
$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0,096	0,009	0,013	0,03
$Ce(NO_3)_3$	0,080	0,003	—	—

Tabelle 113.

Flockungswerte einiger positiver hydrophober Sole.

γ (Millimol i. L.)

Elektrolyt	γ von Fe_2O_3-Sol [1] (0,823 g i. L.)	γ von Al_2O_3-Sol nach Messungen von *Gann* [2]	*Ishizaka* [3]
$NaCl$	9,25	77	43,5
KCl	9,0	80	46
NH_4Cl	—	100	43,5
$\frac{BaCl_2}{2}$	9,65	—	—
KBr	12,5	150	—
KJ	16	etwa 300	—
$KCNS$	—	112	67
KNO_3	12	—	60
$\frac{Ba(NO_3)_2}{2}$	14	—	—
HCl	> 400	—	—
$\frac{Ba(OH)_2}{2}$	0,42	—	—
K-benzoat	—	13	—
K-salizylat	—	8	5,3

[1]) Messungen von *Freundlich* [Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 151 (1903)].

[2]) Kolloidchem. Beiheft. **8**, 125 (1916). Die Versuche beziehen sich auf zwei wenig verschiedene Sole von 0,761 und 0,651 g Al_2O_3 i. L.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 97 (1913). Die Versuche beziehen sich auf ein Sol von 0,573 g Al_2O_3 i. L.

Elektrolyt	γ von Fe_2O_3-Sol (0,823 g i. L.)	γ von Al_2O_3-Sol nach Messungen von *Gann*	*Ishizaka*
K-pikrat . . .	—	4	Na-pikrat 4,7
K-sulfanilat . .	—	—	95
K_2SO_4	0,205	0,28	0,30
Tl_2SO_4	0,22	—	—
$MgSO_4$	0,22	—	—
K_2CrO_4	—	0,60	0,95
$K_2Cr_2O_7$ . . .	0,195	—	0,63
K_2-oxalat . . .	—	0,36	0,69
K_2-succinat . .	—	—	0,84
H_2SO_4	etwa 0,5	—	—
$K_3Fe(CN)_6$ . . .	—	0,10	0,080
K_3-zitrat . . .	—	0,30	—
$K_4Fe(CN)_6$ . . .	—	0,08	0,053

Tabelle 114.

Vergleich der Flockungswerte von Ionen verschiedener Wertigkeit mit ihrer Beeinflussung des elektrokinetischen Potentialsprungs ζ.

Elektrolyt	γ von Au-Sol[1] (in Millimol i. L.)	Konzentration (Millimol i. L.), die das ζ der Grenzfläche Glas - Wasser um den gleichen Betrag erniedrigt
KCl . . .	18	25
$BaCl_2$ . . .	0,2	0,87
$AlCl_3$ . . .	0,0022	0,02
$ThCl_4$ . . .	0,0014	0,015

Beim As_2S_3-, Pt- und Fe_2O_3-Sol wurden die Koagulatorkonzentrationen bestimmt, die in einer bestimmten Zeit (meist 2 Stunden) vollständig ausflockten. Beim Au- und Kongorubinsol handelte es sich um Konzentrationen, die einen Umschlag bewirkten; beim Au-Sol in 5 Minuten, von Rot in Violett, beim Kongorubinsol in einer Stunde von Rot in Violett. Bei den Versuchen mit Aluminiumhydroxydsolen in Tab. 113 wurden Ko.-G.-Kurven gemessen. Als Ko.-W. wurden dann bei den Versuchen von *Gann* für verschiedene Elektrolyte die Konzentrationen genommen, bei denen die Ko.-G. ungefähr den gleichen Wert hatte; bei denen von *Ishizaka* handelt es sich

[1]) Durch Reduktion mit CO nach *Donau* bereitet (vgl. S. 695); neuere Messungen von *P. Scholz*.

um Konzentrationen, die in 30 Minuten die Anfangszähigkeit des Sols um 10% steigerten. Es sind in der Tab. 114 neben dem Ko.-W. eines Goldsols die Zahlen mit angegeben, die bereits in der Tab. 84 aufgeführt wurden; es sind dies Konzentrationen, die die gleiche Erniedrigung des Potentials bei der Elektrosmose an Glas bewirken. Der Parallelismus ist wohl recht auffallend.

Auch die aufladende Wirkung der gleichsinnig geladenen Ionen gibt sich gut zu erkennen, entsprechend dem anfänglichen Maximum der ζ-c-Kurve (vgl. S. 351). Kleine OH'-Ionenkonzentrationen erhöhen die Beständigkeit negativer Sole, was namentlich an Metallsolen untersucht wurde (vgl. S. 700). Erst bei größeren Konzentrationen tritt auch mit Alkalien wie $NaOH$ Koagulation ein (siehe Tab. 112). Ist das Kation des Alkalis mehrwertig, wie beim $Ba(OH)_2$, so überwiegt der entladende Einfluß des Kations stark den aufladenden des OH'-Ions. Die symmetrische Wirkung des H'-Ions bei positiven Solen ist weniger klar ersichtlich, weil dies fast durchweg Hydroxydsole sind, bei denen auch eine chemische Wechselwirkung statthat. Aber die Flockung vollzieht sich vielfach so viel schneller als die chemische Reaktion, daß man sicher feststellen kann, daß der Ko.-W. für eine Säure größer ist als für ihre Salze. Beim As_2S_3-Sol wirken nach *Mukherjee* und *Sen*[1]) namentlich Alkalisulfide die Beständigkeit erhöhend. Dann ferner Alkaliarsenite und Sulfarsenite, denn eine Alkalilösung, die man möglichst mit As_2S_3 gesättigt hatte, macht das Sol beständiger; im gleichen Sinne wirken deshalb auch kleine Mengen Alkali, die man dem Sol zusetzt. Die genannten Forscher vermuten daher, daß die aus Tab. 112 hervorgehenden großen Ko.-W. von Salzen mit organischem Anion auf der durch Hydrolyse bedingten, vergrößerten OH'-Ionenkonzentration beruht. Der Einfluß des H_2S ist dagegen nicht eindeutig in dem Sinne von Einfluß, daß er die Beständigkeit steigert (vgl. S. 639).

Der entladende Einfluß der entgegengesetzt geladenen Ionen hängt eng mit ihrer Adsorption durch die Micellen zusammen. Schon bei dem Erörtern der entladenden Wirkung entgegengesetzt geladener Ionen auf die Wandschicht bei der Elektrokinese (vgl. S. 353) wurde ein enger Zusammenhang mit der Adsorption angenommen. Er äußerte sich einmal in der stark entladenden Wirkung der stark adsorbierbaren organischen Kationen bei negativer Wandladung. Dann ließ sich die besondere Rolle der Wertigkeit darauf zurückführen, daß um die gleiche Entladung hervorzurufen, äquivalente Mengen adsorbiert werden müssen, daß aber vielfach verschiedenwertige Kationen in äquimolarer Konzentration nahezu

[1]) Journ. Chem. Soc. **115**, 461 (1919).

gleich stark adsorbiert werden. Bei der Elektrokinese konnte diese Adsorption nicht unmittelbar nachgewiesen werden; die in Frage kommenden adsorbierenden Wandschichten waren bisher zu klein.

Bei der Flockung ist es dagegen geglückt, neben den Ko.-W. bzw. den Ko.-G.-Kurven auch die Adsorption der wirksamen Ionen unter vergleichbaren Bedingungen zu messen. Dies gilt namentlich von den Versuchen *Ganns*[1]). Er maß einmal die Ko.-G. von Aluminiumhydroxydsolen durch verschiedene Elektrolyte und bestimmte ferner die Adsorption der wirksamen Anionen, indem er die Kolloidteilchen nach *Zsigmondy* ultrafiltrierte und im Filtrat den zurückbleibenden Gehalt an Anionen feststellte. Es bewährte sich die gewöhnliche Adsorptionsisotherme. Ergänzend treten die weit weniger genauen Versuche von *Freundlich* und *Schucht*[2]) an Quecksilbersulfidsolen hinzu, ferner die von *Ishizaka*[3]) und von *Freundlich*[4]). In den beiden letzten wurde nicht die Adsorption an denselben Kolloidteilchen bestimmt, deren Flockung untersucht worden war, sondern es wurde die Koagulation mit der Adsorption an einem nahe verwandten Adsorbens verglichen; von *Ishizaka* die Koagulation von Aluminiumhydroxydsolen und die Adsorption der wirksamen Anionen durch gewachsene Tonerde, von *Freundlich* die Flockung von As_2S_3-Solen und die Adsorption durch ein As_2S_3-Pulver, das aus den Solen durch Flockung mit Salzsäure gewonnen war. Auch in allen diesen Fällen hatte man es mit der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme zu tun, die bisweilen ausgesprochen einer Sättigung zustrebte.

Es bestätigte sich zunächst, daß den Ko.-W. äquivalente adsorbierte Mengen zugehören, weil eben äquivalenten aufgenommenen Mengen der gleiche Betrag von Entladung entspricht und gleiche Entladung in gewissem Umfange den gleichen Betrag an Flockung bedingt[5]). Die nachfolgende Tabelle ist den Versuchen *Ganns* entnommen.

Der deutlich niedrigere Wert der adsorbierten Menge beim Pikration beruht vielleicht nicht auf Versuchsfehlern, sondern ist möglicherweise dadurch verursacht, daß man es bei diesem mit einer elektrotonischen Wirkung zu tun hat (vgl. S. 401). Die Entladung ist infolgedessen bei kleineren adsorbierten Mengen schon größer als bei weniger elektrotonischen Anionen.

---

[1]) Loc. cit., S. 571.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 641 (1913).

[3]) Loc. cit., S. 571.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 385 (1916).

[5]) Ob wirklich beim Ko.-W. stets äquivalente Mengen des entgegengesetzt geladenen Ions aufgenommen werden, muß noch immer dahingestellt bleiben.

Tabelle 115.
Vergleich der Anionenmengen, die bei der Flockung von Al_2O_3-Solen von den Flocken adsorbiert werden.

Anion	Ko.-W. (Millimol i. L.)	Beim Ko.-W. adsorbierte Menge in Millimol auf das g Al_2O_3	Beim Ko.-W. adsorbierte Menge in Milliäquivalent auf das g Al_2O_3
Salizylation . .	8	0,46	0,46
Pikration . . .	4	0,275	0,275
Oxalation . . .	0,36	0,275	0,55
Ferrizyanion . .	0,10	0,14	0,42
Ferrozyanion. .	0,08	0,11	0,44

Weshalb die Ko.-W. so überaus verschieden sind, obwohl die adsorbierten Mengen äquivalent sind, wird auf Grund des Verlaufs der Adsorptionsisotherme jetzt leicht verständlich. Man habe zunächst Ionen gleicher

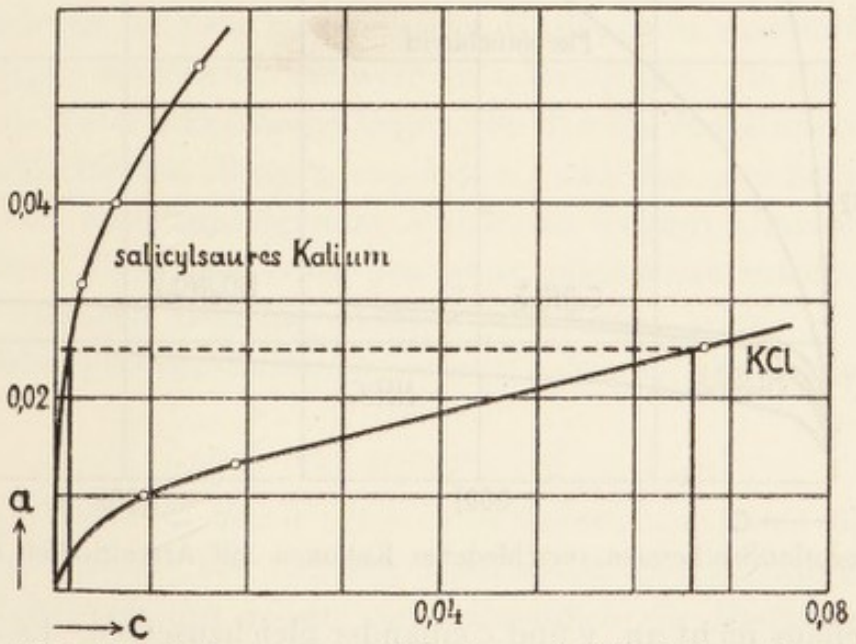


Fig. 98. Adsorptionsisothermen von Chlorion und Salizylation mit gewachsener Tonerde als Adsorbens.

Wertigkeit. In Fig. 98 sind nach *Ishizaka* die Adsorptionsisothermen für die Adsorption von Salizylation und Cl'-Ion an gewachsener Tonerde eingetragen. Die Konzentrationen c in der Lösung, die äquivalenten adsorbierten

Nach *Weiser* und *Sherrick* [Journ. Phys. Chem. **23**, 205 (1919)] und *Weiser* und *Middleton* [ebendort **24**, 30 (1920)] treten bei der Adsorption der Anionen durch ausgefälltes $BaSO_4$ und durch Fe_2O_3, das aus einem Sol ausgeflockt wird, sehr erhebliche Abweichungen von der Äquivalenz auf, die sich nicht auf Versuchsfehler sollen zurückführen lassen. Vielleicht spielt auch hier der nicht genügend berücksichtigte Einfluß der Hydratation (vgl. S. 635) eine Rolle.

Mengen entsprechen, werden erhalten, indem man eine Gerade parallel zur Abszissenachse zieht. Diese c-Werte, die mit den Ko.-W. eng verknüpft sind, liegen weit auseinander, ganz wie die Ko.-W. der Tab. 113. Es ist zu beachten, daß c und γ nicht gleichbedeutend sind: c ist eine Gleichgewichtskonzentration, γ dagegen eine Gesamtkonzentration. Man muß also von γ die adsorbierte Menge a abziehen, um c zu erhalten. Bei den schwach flockenden Ionen ist γ so groß, daß a daneben zu vernachlässigen ist; γ und c sind deshalb kaum merkbar voneinander verschieden. Bei den stark flockenden Ionen dagegen ist der Ko.-W. unter Umständen so klein, daß das wirksame Ion nahezu vollständig adsorbiert ist. Da geht

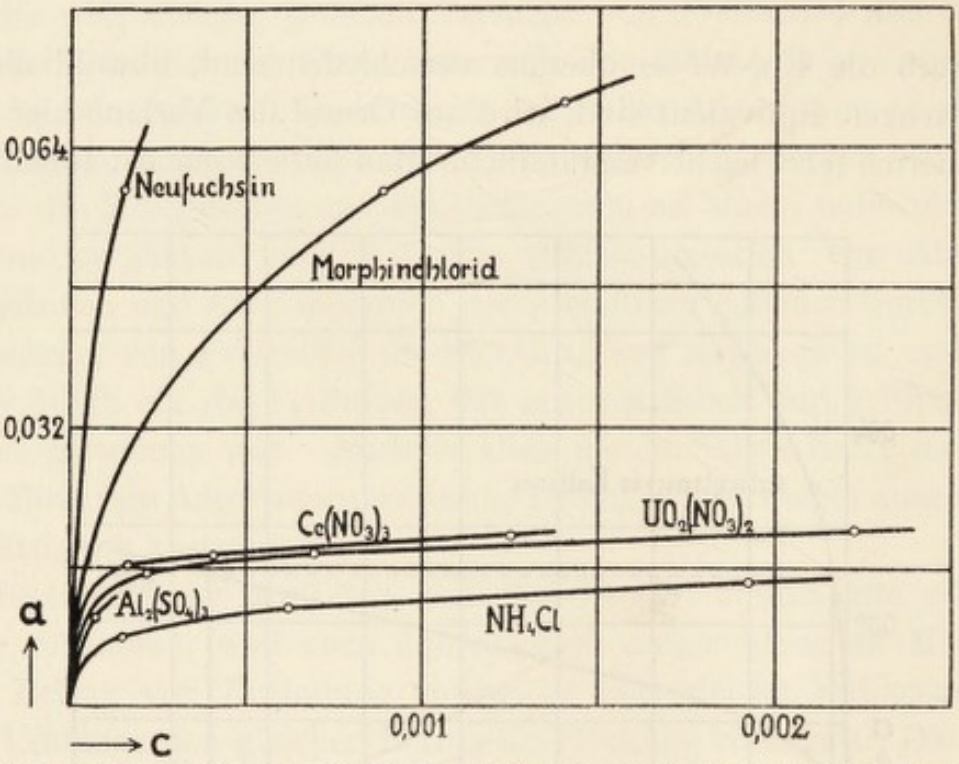


Fig. 99. Adsorptionsisothermen verschiedener Kationen mit Arsentrisulfid als Adsorbens.

es also durchaus nicht an, γ und c einander gleichzusetzen. Es ist vielmehr $\gamma - a = c$.

Das stärker adsorbierte Ion hat dieser Betrachtung gemäß einen kleineren Ko.-W. Bei negativen Solen haben daher das $H^{\cdot}$-Ion, die Kationen der Schwermetalle und organische Kationen ihrer größeren Adsorbierbarkeit gemäß kleine Ko.-W. Es macht sich auch bei den Schwermetallkationen der Umstand geltend, daß sich ihre Adsorbierbarkeiten nach der Spannungsreihe ordnen (vgl. S. 286). Für rote, schwachsaure Goldsole hat *Gann*[1]) die auf Grund des Umschlages in Violett gekennzeichneten γ-Werte für viele organische Verbindungen (Amine, Alkaloide, Farbstoffe, Eiweiß-

[1]) Kolloidchem. Beiheft. 8, 251. (1916)

abkömmlinge u. a. m.) untersucht und eine ausgesprochene Abhängigkeit von der Konstitution gefunden. Wesentlich schien immer die Anwesenheit von organisch gebundenem Stickstoff zu sein. Es liegen leider keine entsprechend ausgedehnten Adsorptionsversuche für diese Stoffe an Gold (oder an anderen Adsorbentien) vor, die zu entscheiden erlaubten, ob die zu erwartende Beziehung zwischen Ko.-W. und Adsorbierbarkeit vorhanden ist. Bei den positiven Solen stechen in entsprechender Weise das OH'-Ion und die stark adsorbierbaren organischen Anionen hervor.

Auch der Wertigkeitseinfluß läßt sich jetzt auf die Adsorption zurückführen. In der Fig. 99 sind die Adsorptionsisothermen für eine Reihe Kationen an Arsentrisulfidsolen nach *Freundlich*[1]) aufgetragen. In der Tat liegen für die verschiedenwertigen Ionen $UO^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ die in Molen gerechneten Kurven dicht beieinander, die von $NH_4^{\cdot}$-Ionen weichen nur wenig ab. Da den Ko.-W. äquivalente, adsorbierte Mengen entsprechen, so müssen diese sich für die ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen wie $1 : {}^1/_2 : {}^1/_3$ verhalten. In Fig. 100 sind idealisiert die molar berechneten Adsorptionskurven für verschiedenwertige Kationen in eine einzige Kurve zusammengelegt. Man sieht, wie weit die c-Werte bzw. die ihnen entsprechenden $(\gamma\text{-}a)$-Werte auseinander liegen, die den im Verhältnis $1 : {}^1/_2 : {}^1/_3$ stehenden, adsorbierten Mengen zugehören, und das gleiche muß dann auch, wie eben auseinandergesetzt wurde, in weitem Umfange für die γ-Werte gelten. Unter der sicher nur ganz angenähert zutreffenden Annahme einer strengen Deckung dieser Kurven kann man $c = \gamma - a$ auf Grund der Adsorptionsisotherme berechnen. In der Gleichung

$$a = \alpha c^{\frac{1}{n}} = \alpha(\gamma - a)^{\frac{1}{n}} \qquad (1)$$

muß man als a-Werte für die ein-, zwei- und dreiwertigen Ionen die Zahlen 1, ${}^1/_2$ und ${}^1/_3$ einsetzen. Die bildliche Wiedergabe im logarithmischen Diagramm (Fig. 101) soll nur zeigen, daß tatsächlich die Abstände zwischen den γ-Werten so sind, wie es die Adsorptionstheorie fordert, eine strenge Deckung der Kurve darf daraus nicht gefolgert werden. Es handelt sich dabei um die $(\gamma\text{-}a)$-Werte vom $NH_4^{\cdot}$-Ion — 51 Millimol i. L. —, $UO^{\cdot\cdot}$-Ion — 0,63 Millimol i. L. — und $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion — 0,017 Millimol i. L.

Werden Ionen gleicher Wertigkeit gleich stark adsorbiert, so müssen auch ihre Ko.-W. nahezu gleich sein. Das ist, wie aus den Tab. 112 und 113 hervorgeht, für anorganische Anionen und Kationen der unedlen Metalle in ausgesprochener Weise der Fall, besonders auffallend für die zwei- und dreiwertigen Kationen. Diese Tatsache läßt sich, wenn auch mit Vor-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 408 (1910).

sicht, zur Prüfung der Wertigkeit eines Ions verwenden. Die Zweiwertigkeit des Berylliumions[1]), die Dreiwertigkeit der Kationen der seltenen Erdmetalle[2]) ließen sich auf diesem Wege gut bestätigen.

Es hieße aber diese Regel — daß verwandte Ionen in molarer Konzentration ungefähr gleich stark adsorbiert werden — durchaus mißver-

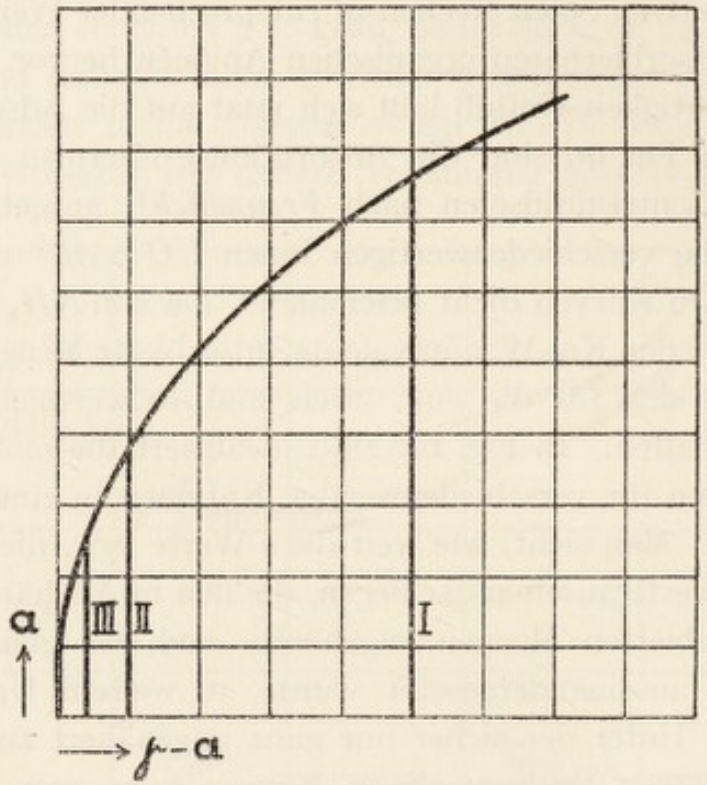


Fig. 100. $a - (\gamma - a)$-Kurve für verschiedenwertige Kationen.

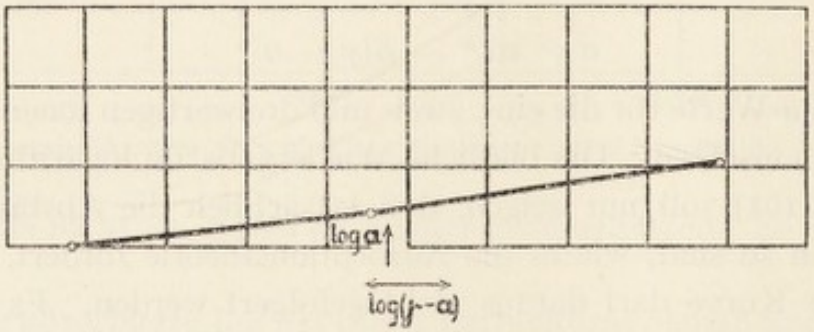


Fig. 101. $\log a - \log(\gamma - a)$-Kurve für verschiedenwertige Kationen bei der Koagulation des As_2S_3-Sols.

stehen[3]), wenn man sie als wesentlich für den Anteil der Adsorption an der Koagulation ansähe. Daß sich die Ko.-W. gleichwertiger Ionen stark um

[1]) *Freundlich*, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 135—136 (1903); *Galecki*, Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 767 (1908).

[2]) *Freundlich* u. *Schucht*, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 564 (1912).

[3]) Siehe *Wo. Ostwald*, Kolloidzeitschr. **26**, 28 u. 69 (1920).

eine bestimmte Konzentration häufen oder bei verschiedenwertigen Kationen in einer Weise auseinanderliegen, wie es Fig. 101 darstellt, und daß sich die Adsorptionsisothermen der Ionen dann weitgehend decken, ist eine gute Bestätigung der Theorie. Aber es ist keine minder gute Bestätigung, wenn die Ko.-W. gleichwertiger Ionen recht verschieden sind, wie in Fig. 98, wenn ferner die Ko.-W. verschiedenwertiger dann in anderer Weise auseinanderliegen, als es Fig. 101 annimmt, vorausgesetzt, daß nur die Adsorptionsisothermen in der gleichen Weise von der Deckung abweichen. Es ist in der Tat noch kein Widerspruch bekannt, etwa der Art, daß ein stark adsorbierbares Ion sehr schwach koaguliert, oder ein schwach adsorbierbares stark. Allerdings sind Fälle genug beobachtet worden, in denen sich Adsorptionsisothermen nicht decken oder sich Ko.-W. stark unterscheiden, wo man zunächst auf Grund anderer Erfahrungen eine gewisse Gleichartigkeit hätte vermuten können. Dies gilt z. B. für die gleichwertigen Kationen der Alkalimetalle bei negativen Solen. In Tab. 112 ist unverkennbar, daß sich die Ko.-W. der Ionen der Alkalimetalle nach der lyotropen Reihe ordnen: $Li > Na > K > NH_4$. Bei manchen negativen Hydroxydsolen ist dies noch viel auffallender. So bewegen sich beim negativen V_2O_5-Sol die Ko.-W. in einem Bereich von 130 Millimol im Liter für $LiCl$ bis 7,7 für Rubidiumchlorid[1]). Ob sich hierbei der Parallelismus zwischen Adsorbierbarkeit und lyotroper Reihe geltend macht (vgl. S. 274), oder ob sich die Hydratation der Ionen in einem Umstande geltend macht, den die Theorie bisher noch nicht berücksichtigt hat, ist noch unentschieden. Fast möchte ich das letztere glauben: Einmal sind die eben genannten negativen Hydroxydsole viel hydrophiler als die Metall- und Sulfidsole, bei denen dieser Einfluß der lyotropen Reihe weit stärker zurücktritt. Dann konnte nachgewiesen werden[2]), daß bei einem Sol von löslichem S_λ-Schwefel — nach *v. Weimarn*[3]) durch Eingießen einer alkoholischen Schwefellösung in Wasser gewonnen —, das viel hydrophober ist als ein nach *Odén* bereitetes Schwefelsol (vgl. S. 847), sich die Ko.-W. der Alkalimetallkationen sehr wenig unterscheiden, während beim hydrophileren *Odénschen* Sol die lyotrope Folge recht ausgesprochen war; so lagen die Ko.-W. für das *Weimarnsche* Sol zwischen 34 Millimol i. L. für $LiCl$ und 30 für $CsCl$, für das *Odénsche* dagegen zwischen 750 Millimol i. L. für $LiCl$ und 95 für $CsCl$.

Auch bei verschiedenen anorganischen Ionen, namentlich den Anionen,

[1]) *Freundlich* u. *Leonhardt*, Kolloidchem. Beiheft. **7**, 195 (1915); das gleiche fand sich bei einem Mo_2O_5-Sol [ebendort **7**, 179 (1915)].

[2]) Noch unveröffentlichte Versuche von *P. Scholz*.

[3]) *v. Weimarn* u. *Malyschew*, Kolloidzeitschr. **8**, 216 (1911).

kommen starke Abweichungen von der Deckung der Adsorptionskurven vor[1]). Sie liegen fast immer in dem Sinne, daß das höherwertige Ion, molar gerechnet, viel stärker adsorbiert wird, als es den sich deckenden Kurven entspricht, d. h. die Ko.-W. verschiedenwertiger Ionen liegen weiter auseinander als in Fig. 101. Dies ist namentlich auffallend bei der Adsorption des $Fe(CN)_6''''$-Ions durch die Teilchen des Al_2O_3-Sols (*Gann*). Die Koagulation erfolgt durchaus im Einklang damit bei sehr kleiner Konzentration.

Die Adsorption durch die Micellen ist in ausgeprägtem Maße eine Austauschadsorption (vgl. S. 276). Kationen und Anionen des Koagulators werden also nicht in äquivalenten Mengen adsorbiert, sondern die vom wirksamen Ion adsorbierte Menge überwiegt weitaus. An dessen Stelle tritt in die Lösung das entsprechende Ion des an der Micelle adsorbierten aktiven Elektrolyten. Beim As_2S_3-Sol ist das Ion, das im Austausch in die Lösung geht, das H'-Ion, wie schon von *Linder* und *Picton*[2]), dann von *Whitney* und *Ober*[3]) gezeigt wurde; beim Fe_2O_3-Sol ist es das Chlorion[4]).

Versuche von *Fajans* und *v. Beckerath*[5]) lehren, wie sehr es bei dieser Austauschadsorption auf die Ladung der Teilchen ankommt. Micellen der Silberhalogenidsole nach *Lottermoser* (vgl. S. 508), die durch Adsorption von Ag'-Ionen positiv geladen sind, adsorbieren Thorium B nicht merklich; solche, die bei Überschuß von Halogenionen negativ geladen sind, adsorbieren Thorium B und zwar steigt die aufgenommene Menge mit der Konzentration der Halogenionen, also mit der Stärke der Aufladung.

Pauli und *Matula*[6]) haben den Austausch des Cl'-Ions gegen andere koagulierende Anionen mit Hilfe von Potentialmessungen verfolgt. Es stellte sich heraus, daß nach der Koagulation nahezu der gesamte Cl'-Gehalt des Sols als Cl'-Ion in der Lösung gefunden wird. Bei der Koagulation mit SO_4''-Ionen war deren Menge der verdrängten Cl'-Ionenmenge äquivalent, wie schon *Duclaux*[7]) beobachtet hatte; d. h. es wird das SO_4''-Ion praktisch vollständig adsorbiert. Bei einwertigen Anionen, wie bei dem NO_3'-Ion, ist die für die Koagulation erforderliche Menge viel größer

[1]) Namentlich bei der Adsorption von Anionen durch gewachsene Tonerde (*Ishizaka*, loc. cit., S. 571) und durch die Teilchen eines Al_2O_3-sols (*Gann*, loc. cit., S. 571).

[2]) Journ. Chem. Soc. **67**, 63 (1895).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 630 (1902); siehe auch *Freundlich* u. *W. Neumann*, loc. cit., S. 276.

[4]) *Linder* u. *Picton*, Journ. Chem. Soc. **87**, 1908 (1905).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chem. **97**, 478 (1921).

[6]) Loc. cit., S. 508.

[7]) Journ. de Chim. Phys., **5**, 29 (1907).

als die verdrängte Menge Cl'-Ion. Derartige Versuche, weiter ausgebaut, würden fraglos viel zum Verständnis der Flockung beitragen. Anderseits ist das Fe_2O_3-Sol nicht das günstigste Beispiel, da bei ihm Hydratationseinflüsse die Erscheinungen noch verwickelter machen als bei anderen hydrophoben Solen.

Es ist vielleicht nicht müßig zu bemerken, daß bei diesem Austausch nicht einfach derselbe Zustand erreicht wird, wie vor dem Zusatz des Koagulators, nur daß ein anderes Ion an die Stelle des ursprünglichen tritt. Es ist vielmehr das elektrische Gleichgewicht an der Micelle so verschoben, daß das Potential ζ kleiner ist. Man kann das ζ auch dadurch verkleinern, daß man die Konzentration desjenigen Ions in der Lösung vermehrt, das, sonst im aktiven Elektrolyten der Micelle enthalten, beim Austausch in die Lösung geht. Säuren können As_2S_3-Sole flocken, Chloride Fe_2O_3-Sole.

Es wurde schon erwähnt, (vgl. S. 573), daß mikroskopisch auflösbare Ölemulsionen bezüglich der Koagulation durchaus hydrophoben Solen gleichen; es mag hier noch einmal nachdrücklich darauf hingewiesen werden, wie völlig ähnlich sich das Absetzen der Teilchen einer groben Suspension verhält. So untersuchte *Bodländer*[1]) Kaolinsuspensionen, indem er in bestimmten Zeitabständen die in einer gemessenen Schichthöhe vorhandene Kaolinmenge wog. Er fand ein starkes Beschleunigen des Absetzens durch Elektrolyte[2]), einen unverkennbaren Einfluß der Wertigkeit der Kationen, auffallend starke Wirkung des H'-Ions und eines organischen Kations (Chininchlorhydrat), Verringerung der Absetzgeschwindigkeit durch OH'-Ion, also alles entsprechend der negativen Ladung des Kaolins. Auch die oft erwähnte Mastixemulsion folgt bei der Ausflockung völlig den hier geschilderten Gesetzmäßigkeiten. *L. Michaelis, Pincussohn* und *Rona*[3]) prüften dabei auch, ob eine Adsorption des als Koagulator wirkenden Kations nachgewiesen sei. Der Nachweis gelang nur bei Schwermetallkationen, nicht bei denen der Leichtmetalle. Dies braucht nicht mit den Forderungen der Theorie in Widerspruch zu stehen. Einmal weiß man nicht, welches Ion als bewegliches Kation eigentlich ausgetauscht wird, und

[1]) Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss. 1893, S. 267.

[2]) Daß Elektrolyte das Absetzen suspendierter Teilchen beschleunigen, ist schon vor langer Zeit beobachtet worden. Eine der ältesten Angaben ist die von *Sidell* im Jahre 1837/38 [zitiert nach *Weule*, Ann. d. Hydrogr. **24**, 402 (1910)], daß sich Teilchen, die im Wasser des Mississippi suspendiert waren, bei Zusatz von Salzen in Stunden absetzen, während sie sonst Tage brauchen.

[3]) Biochem. Zeitschr. **6**, 1 (1907).

dann kann der später (vgl. S. 622) zu erörternde Adsorptionsrückgang zur Folge haben, daß ein anfangs adsorbiertes Kation im Laufe der Zeit wieder an die Lösung abgegeben wird, seine Adsorption also schwer nachweisbar ist.

Die Umladung durch Elektrolyte. Die unregelmäßigen Reihen.

Aus der Fig. 97 geht hervor, daß, wenn das wirksame Ion die Tröpfchen der Ölemulsion umlädt, und zwar auf ein Potential, das größer ist als das erste kritische Potential, die Emulsion wieder beständig wird; die Tröpfchen sind natürlich dann entgegengesetzt geladen. Dies ist gleichfalls eine recht allgemeine Erscheinung, die die hydrophoben Sole zeigen, und die, nicht gerade zweckmäßig, als die Erscheinung der unregelmäßigen Reihe von den ersten Beobachtern *U. Friedemann* und *Neisser*[1]) und *Bechhold*[2]) bezeichnet worden ist. Sie tritt bei stark adsorbierbaren und hochwertigen Ionen auf, die eine Wandschicht leicht umzuladen vermögen. Als Beispiel sei in Tabelle 116 die Flockung des Platinsols durch Eisenchlorid in einem ausgedehnten Konzentrationsbereich angeführt.

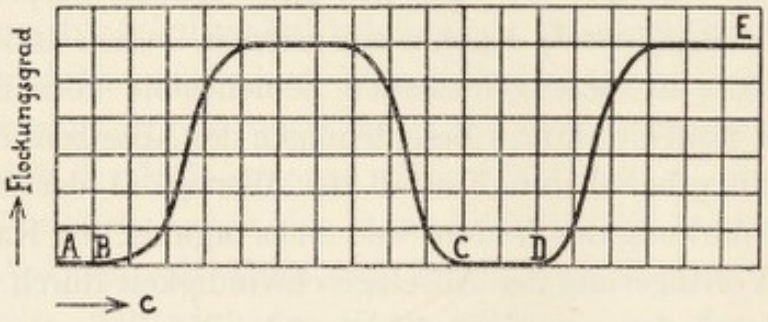


Fig. 102. Kurve einer unregelmäßigen Reihe.

In Fig. 102 ist das Verhalten bildlich wiedergegeben: *A B* entspricht der unteren Nichtflockungszone, *B C* der unteren Flockungszone, *C D* der oberen Nichtflockungszone, *D E* der oberen Flockungszone. Die gleichen Buchstaben bezeichnen auf Kurve 1, Fig. 97 die Gebiete, deren Ladungen angenähert diesen Zonen entsprechen[3]).

[1]) Münch. med. Wochenschr. **51**, Nr. 11 (1903).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 385 (1904); ausgedehnte Versuchsreihen auch bei *Buxton* u. *Teague*, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 64, 76 (1907).

[3]) Es ist zu beachten, daß der Flockungsgrad in Fig. 102 und der Trübungsgrad der Kurve in Fig. 97 entgegengesetzte Bedeutung haben: Je trüber die Ölemulsion in Fig. 97 ist, um so weniger ist sie koaguliert, während der Flockungsgrad bei dem ursprünglich klaren Sol um so größer ist, je mehr es koaguliert ist.

Tabelle 116.

Unregelmäßige Reihe bei der Koagulation des *Pt*-Sols durch $FeCl_3$ [1]).

Konzentration der $FeCl_3$-Lösung (Millimol i. L.)	Flockungszustand	Kataphoretischer Wanderungssinn
0,0208	Keine Flockung	Wandert zur Anode
0,0417	» »	
0,0557	» »	
0,0833	Völlige Flockung	Wandert nicht
0,1633	» »	
0,2222	» »	
0,3333	Keine Flockung	Wandert zur Kathode
0,5567	» »	
0,8333	» »	
1,633	» »	
3,333	» »	
6,667	» »	
16,33	Völlige Flockung	
33,33	» »	
83,33	» »	
163,3	» »	
333,3	» »	
666,7	» »	

Diese unregelmäßigen Reihen wurden zuerst so ausgesprochen bei den Salzen der dreiwertigen Metalle gefunden, die schwerlösliche amorphe Hydroxyde geben, daß vielfach — auch von mir — die Meinung vertreten wurde, diese Hydroxyde umhüllten die Kolloidteilchen, bedingten so die Umladung und damit die Flockungsverhältnisse. Es ist aber diese Erklärung nicht stichhaltig, denn es sind z. B. beim Fe_2O_3-Sol unregelmäßige Reihen bei der Flockung durch $NaOH$ und Na_2HPO_4 beobachtet worden[2]), bei denen also in der oberen Nichtflockungszone das Sol durch die Adsorption von OH'-Ion bzw. PO_4'''-Ion negativ umgeladen ist. Auch *Powis*[3]) konnte glatt ein negatives Fe_2O_3-Sol erhalten — mit einem $\zeta = -0{,}036$ Volt —, indem er eine $FeCl_3$-Lösung in einen Überschuß einer $NaOH$-Lösung (Konz. 5 Millimol i. L.) einfließen ließ. Es darf nicht umgekehrt die $NaOH$-Lösung zur $FeCl_3$-Lösung zugesetzt werden, da dann stets Koagulation eintritt. Gab er das negative Fe_2O_3-Sol zu einem Überschuß von $FeCl_3$-

[1]) *Buxton* u. *Teague*, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 72 u. 79 (1904).

[2]) *Kruyt* u. *van der Spek*, Kolloidzeitschr. **25**, 17 (1919); ferner *Kruyt*, ebendort **22**, 81 (1919) und Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **23**, 252, 260 (1914).

[3]) Journ. Chem. Soc. **107**, 818 (1915).

Lösung (Konz. 7,5 Millimol i. L.), so bekam er ein positives Fe_2O_3-Sol mit einem $\zeta = + 0{,}05$ Volt. Hier kann man aber unmöglich die Bildung besonderer umhüllender Stoffe annehmen. Man muß daher *Kruyt*[1]) und *Powis*[2]) dahin recht geben, daß die einfache Umladung durch die Adsorption des entgegengesetzt geladenen Ions zur Erklärung genügt. *Powis* neigt zu der sehr wahrscheinlichen Annahme, daß die positive Ladung der Hydroxydsole stets einer Aufladung durch hochwertige Kationen zuzuschreiben ist.

Eine Folge der unregelmäßigen Reihe ist, daß man zwei Ko.-W. unterscheiden muß: einen unteren, dem ursprünglichen Sol zugehörig, einen oberen, dem umgeladenen Sol zugehörig; der erste entspricht etwa Punkt *B* in Fig. 102, der zweite Punkt *D*. Flockt man ein Sol mit einem noch wenig bekannten Koagulator, so ist wichtig, darauf zu achten, daß man wirklich den unteren Ko.-W. bestimmt und sich nicht durch einen bei großer Konzentration auftretenden oberen Ko.-W. täuschen läßt[3]).

Es ist nicht zu bezweifeln, daß ein umgeladenes Sol in der oberen Nichtflockungszone völlig einem anderen Sol entspricht, das von vornherein die gleiche Ladung hat. Für seine Flockung in dieser Zone sind also wiederum die entgegengesetzt geladenen Ionen, ihre Adsorbierbarkeit und Wertigkeit maßgebend. Ausgedehnte Versuchsreihen in dieser Richtung liegen nicht vor, aber einige Messungen von *Neisser* und *U. Friedemann*[4]) lehren es unverkennbar. Sie erzeugten bei einem Mastixsol eine unregelmäßige Reihe, einmal mit $FeCl_3$, ein anderes Mal mit $Al_2(SO_4)_3$. Beim $FeCl_3$ lag der obere Ko.-W. bei etwa 60 Millimol im Liter, beim $Al_2(SO_4)_3$ dagegen bei 1,7 Millimol. Dies entspricht dem großen Unterschied der Ko.-W. von Cl'- und SO_4''-Ion bei positiven Solen (siehe Tab. 113). Die Ausdehnung des Gebietes CD der Kurve 1 in Fig. 97, also die Konzentration, bei der von unten ansteigend das erste kritische Potential erreicht wird, hängt also von der Natur desjenigen Ions ab, das den gleichen Ladungssinn trägt wie das ursprüngliche Sol.

Es gelingt bisweilen, die durch Ionen bewirkte Umladung deutlich von der Wirkung zu unterscheiden, die durch ein entgegengesetzt geladenes Hydroxyd hervorgerufen wird[5]). Ein neutrales Goldsol — durch Re-

---

[1]) Loc. cit. S. 589.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 91 (1915).

[3]) Siehe ein derartiges Beispiel bei der Koagulation von As_2S_3-Sol durch Strychninnitrat [*Freundlich*, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 402 (1910)].

[4]) Loc. cit., S. 588.

[5]) *Kruyt* u. Frl. *Adriani*, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **27**, 658 (1918).

duktion mit H_2O_2 gewonnen — gab mit $Th(NO_3)_4$ eine regelrechte unregelmäßige Reihe, wie sie eben geschildert wurde: In den Flockungszonen schlug das Sol in Blau um, in den Nichtflockungszonen blieb es rot. War das Goldsol aber durch etwas $NaOH$ schwach alkalisch gemacht worden, so war das Verhalten ausgesprochen anders: In der unteren Flockungszone, die bei viel höherer $Th(NO_3)_4$-Konzentration lag, waren die Flocken rot, nicht blau. Die einzelnen Au-Micellen traten mit kolloidem ThO_2 zusammen, wurden entladen, wie dies bei entgegengesetzt geladenen Solen statthat (vgl. S. 658) und dadurch koaguliert. In der Tat entstehen auch derartige rote Flocken, wenn man das Au-Sol mit einem ThO_2-Sol (nach *A. Müller*[1])) in Wechselwirkung treten läßt. Man beobachtet eine obere, rote Nichtflockungszone, wenn das ThO_2 im geeigneten Überschuß ist, schließlich eine obere Flockungszone mit Blaufärbung: Die goldhaltigen ThO_2-Micellen werden durch das NO_3-Ion koaguliert und vereinigen sich zu gröberen Flocken, wodurch auch die Goldteilchen einander so stark genähert werden, daß die blaue Farbe auftritt.

Der zeitliche Verlauf der raschen Koagulation.

Die beiden vorangehenden Abschnitte umfassen im wesentlichen die Gruppe von Erscheinungen, die man bei der Flockung auf Elektrokinese und Adsorption zurückführen darf, ohne sich vorwerfen zu müssen, daß man allzu stark und künstlich vereinfache. Schon die Frage: Wie hängt die Koagulation von der Konzentration eines Elektrolyten ab, zwingt dazu, auf die eigentliche Koagulationsgeschwindigkeit (abgekürzt Ko.-G.) einzugehen.

Da ergab sich zunächst, daß sich bei wachsender Elektrolytkonzentration die Ko.-G. einem Grenzwert nähert, der von der Elektrolytkonzentration unabhängig ist. *Zsigmondy*[2]) fand dies auf Grund von Versuchen folgender Art: Ein Goldsol wurde bei gleichbleibenden Volum- und Rührbedingungen mit der Elektrolytlösung versetzt, deren Konzentration immer größer und größer genommen wurde. Er bestimmte die Zeit, innerhalb der ein Umschlag in einen violetten Farbton eingetreten war.

Tab. 117 läßt erkennen, daß von einer Konzentration von 20 Millimol $NaCl$ im Liter, im Gesamtvolum berechnet, bis zu einer von 500 Millimol im Liter der Umschlag in rund 7 Sekunden eintritt.

---

[1]) Kolloidzeitschr. 2, Supplementheft I, S. VI (1907).

[2]) Nachr. d. K. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1917, S. 1.

Tabelle 117.

Abhängigkeit der Koagulationszeit eines Goldsols von der Koagulatorkonzentration.

Konzentration der *NaCl*-Lösung (Millimol i. L.)	Koagulationszeit
5	Purpurn nach 2,5 Minuten
10	12 Sekunden
20	7,2 »
50	7 »
75	6,5 »
100	7 »
150	6 »
200	6—7 »
300	7,5 »
500	7 »

Das gleiche ergab sich für alle anderen als Koagulatoren untersuchten Elektrolyte, und zwar fand sich dabei die wichtige Tatsache, daß die konstante Maximal-Ko.-G., oder, was dasselbe ist, die kleinste Koagulationszeit, weitgehend von der Natur des Elektrolyten unabhängig ist. So betrug bei $NaCl$, $CaCl_2$, $Al(NO_3)_3$, $Th(NO_3)_4$ als Koagulatoren die Ko.-Zeit 5—7 Sekunden. Eine ähnliche Abhängigkeit der Koagulationszeit von der Elektrolytkonzentration fand *Lüers*[1]) beim Kongorubinrot. Bei sehr hohen Konzentrationen machte sich eine erneute Zunahme der Koagulationszeit bemerkbar, die vielleicht auf der Umladung der Teilchen beruht.

Man muß demnach vor allem das Konzentrationsgebiet der raschen konstanten Ko.-G. von dem der langsamen veränderlichen Ko.-G. sondern. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Grenze zwischen den beiden Gebieten, oder richtiger, der verhältnismäßig schnelle Übergang von dem einen zum anderen, wiederum mit elektrischen Eigenschaften der Micellen zusammenhängt. *Zsigmondy* nimmt wohl mit Recht an, daß im Gebiet der raschen Ko.-G. die Micellen vollständig oder doch nahezu vollständig entladen sind, daß sie sich dort tatsächlich etwa im isoelektrischen Punkte befinden. Solange die Micellen noch so hohe Ladungen tragen wie im beständigen Sol, haften sie nicht aneinander, weil die sie umhüllende elektrische Doppelschicht stark schützend wirkt. Es ist dies nicht so zu verstehen, als ob man die Ladung der Micelle schlechtweg als frei betrachte und annehme, daß das Nichtaneinanderhaften ohne weiteres auf

[1]) Kolloidzeitschr. **27**, 123 (1920).

der durch diese Ladungen hervorgerufenen Abstoßung beruht. Aber da die Doppelschicht diffus ist, so wird ein kleiner Teil der Ladung als frei zur Geltung gelangen, zumal wenn bei Annäherung zweier Teilchen aneinander die symmetrische Anordnung der Doppelschichten verschoben wird, und diese kleine freie Ladung bewirkt eine Abstoßung.

Es ist wichtig, daß sich diese unmittelbar nachweisen läßt. *Perrin*[1]) und *Costantin*[2]) konnten bei konzentrierten Gummiguttemulsionen zeigen, daß sie bezüglich der Verteilung der Teilchen nach der hypsometrischen Formel (siehe S. 469) nicht streng den *van 't Hoffschen* Gesetzen gehorchen, sondern daß zwischen den Teilchen eine Abstoßung wirksam ist; und zwar war jedes Teilchen von einer Abstoßungssphäre umgeben, die etwa das 1,7fache seines Radius betrug.

Sobald nun die Micellen entladen sind, hört diese Abstoßung auf, und sie haften aneinander, vorausgesetzt, daß sie sich genügend genähert haben. Als Ursache dieses Haftens nimmt *Zsigmondy* eine besondere Anziehungskraft an, die wohl mit der bei der Kristallisation wirkenden gleicher Art ist, also auf einer Wirkung der Restvalenzen beruht. Es sei hier schon betont, was später noch näher zu besprechen ist (vgl. S. 649), daß bei dem Koagulieren zunächst nur ein Aneinanderhaften, kein Verschmelzen der Teilchen statthat; die einzelnen Teilchen sind im Koagulum als solche vorhanden und erkennbar.

Betrachtet man in diesem Zusammenhang die ζ-c-Kurve (siehe Fig. 97), so wird man jetzt zwei kritische Potentiale bzw. zwei kritische Ladungen zu unterscheiden haben: das früher schon erörterte erste kritische Potential, das erreicht werden muß, damit die Flockung deutlich stattzuhaben beginnt; dann eben das zweite kritische Potential unmittelbar beim Nullpunkt des ζ, bei dem die langsame Ko.-G. in die rasche übergeht.

Eine von *v. Smoluchowski*[3]) auf Grund dieser Anschauungen *Zsigmondys* entwickelte Theorie der raschen Ko.-G. läßt folgende Beziehungen erwarten. Um jedes entladene Teilchen ist eine Anziehungssphäre vom Radius r wirksam. Nähern sich zwei Teilchen bei der Molekularbewegung so weit, daß der Mittelpunkt des einen in die Anziehungssphäre des anderen gelangt, so sollen sie aneinander haften bleiben und sich nicht mehr trennen. Unterhalb des zweiten kritischen Potentials, also bei vollständiger Ent-

[1]) Compt. rend. **158**, 1168 (1914).

[2]) Compt. rend **158**, 1171 (1914); Ann. de physique (9), **3**, 101 (1915).

[3]) Physik. Zeitschr. **17**, 557, 583 (1916); Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 129 (1917).

ladung, im Gebiet der raschen Ko.-G. soll jede Berührung wirksam sein und daher zum Aneinanderhaften führen. Zwischen dem ersten und dem zweiten kritischen Potential soll nicht jede Berührung wirksam sein, sondern nur ein bestimmter, von der Ladung der Teilchen abhängiger Bruchteil; man befindet sich im Gebiet der langsamen Koagulation. Im folgenden sei zunächst nur die rasche Koagulation betrachtet. Der kleinste Wert, den der Radius der Anziehungssphäre $\mathfrak{r}$ haben kann, ist offenbar das Doppelte des Teilchenradius $\mathfrak{r} = 2r$, denn dann berühren sich die beiden Teilchen gerade. Ein solches Doppelteilchen kann ein weiteres Einzelteilchen in derselben Weise aufnehmen oder auch ein anderes Doppelteilchen, ein Tripelteilchen gleichfalls usf. *v. Smoluchowski* berechnet zunächst die Abnahme der Zahl von Einzelteilchen, die infolge der *Brownschen* Bewegung bis zur Anziehungssphäre eines ruhenden Teilchens hindiffundieren, und dehnt dies Ergebnis auf eine große Zahl von Teilchen aus, die sich in Molekularbewegung befinden. Dann berechnet er in ähnlicher Weise die Abnahme der Zahl von Doppel-, Tripelteilchen usw., bei denen zu berücksichtigen ist, daß ihre Zahl zunächst zunimmt, da sie ja durch das Zusammenlagern von Einzelteilchen entstehen. Ihre Geschwindigkeitskurve zeigt daher ein Maximum, wie in der gewöhnlichen chemischen Kinetik oder auch beim Zerfall radioaktiver Stoffe die Geschwindigkeitskurven von Stoffen, die als Zwischenstoffe entstehen und vergehen. So streng wie für die Einzelteilchen läßt sich die Geschwindigkeit der Abnahme der Teilchenzahl für die Mehrfachteilchen nicht berechnen, da sich sowohl die Diffusionskonstante wie der Radius der Anziehungssphäre nur angenähert einschätzen lassen. Dabei wird die Annahme gemacht, daß $\mathfrak{r}$ nicht viel größer ist als $2r$.

Es ergibt sich nun aus diesen Rechnungen, daß sich die zeitliche Abnahme aller Teilchen nach einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung vollzieht

$$k = 4\pi D\mathfrak{r} = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{\Sigma\nu} - \frac{1}{\nu_0}\right). \tag{1}$$

Hier ist ν_0 die ursprüngliche Zahl von Einzelteilchen, $\Sigma\nu$ die Zahl aller jeweils vorhandenen Teilchen, D die Diffusionskonstante, k die Geschwindigkeitskonstante. Anschaulich ist es, mit *Smoluchowski* diese Gleichung nach $\Sigma\nu$ aufzulösen bzw. nach der jeweils vorhandenen Zahl von Teilchen. Man erhält dann folgende Gleichungen:

$$\Sigma\nu = \frac{\nu_0}{1 + k\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + \frac{t}{\vartheta}}, \tag{2}$$

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{(1 + k\nu_0 t)^2} = \frac{\nu_0}{\left(1 + \frac{t}{\vartheta}\right)^2}, \tag{3}$$

$$\nu_2 = \nu_0 \frac{k\nu_0 t}{(1 + k\nu_0 t)^3}, \tag{4}$$

$$\nu_n = \nu_0 \frac{(k\nu_0 t)^{n-1}}{(1 + k\nu_0 t)^{n+1}}. \tag{5}$$

ν_1 ist die jeweils vorhandene Zahl an Einzelteilchen, ν_2 die von Doppelteilchen, ν_3 die von Tripelteilchen, ν_n die von Teilchen, die aus n Einzelteilchen zusammengesetzt sind.

$$k\nu_0 = 4\pi D \mathfrak{r} \nu_0 \tag{6}$$

hat, wie eine Dimensionsbetrachtung lehrt, den Wert einer reziproken Zeit; es ist die spezifische Koagulationszeit

$$\vartheta = \frac{1}{k\nu_0} = \frac{1}{4\pi D \mathfrak{r} \nu_0}. \tag{7}$$

Die Formeln umfassen völlig bei gegebener Temperatur die Abhängigkeit der raschen Koagulation von der Teilchenzahl, natürlich auch bei verschiedenen Gehalten des Sols. Es folgt daraus, daß die Zeit, die für einen bestimmten Umsatz erforderlich ist, dem Anfangsgehalt umgekehrt proportional ist. Hat man also ein Sol mit einem kleinen ν_0, so kann seine »rasche Koagulation« eine lange Zeit erfordern. Es ist also das Konzentrationsgebiet der raschen Koagulationsgeschwindigkeit nur ein solches, in dem die Flockung mit einer bestimmten Maximalgeschwindigkeit vor sich geht. Die für die Koagulation erforderliche Zeit braucht deswegen nicht klein zu sein.

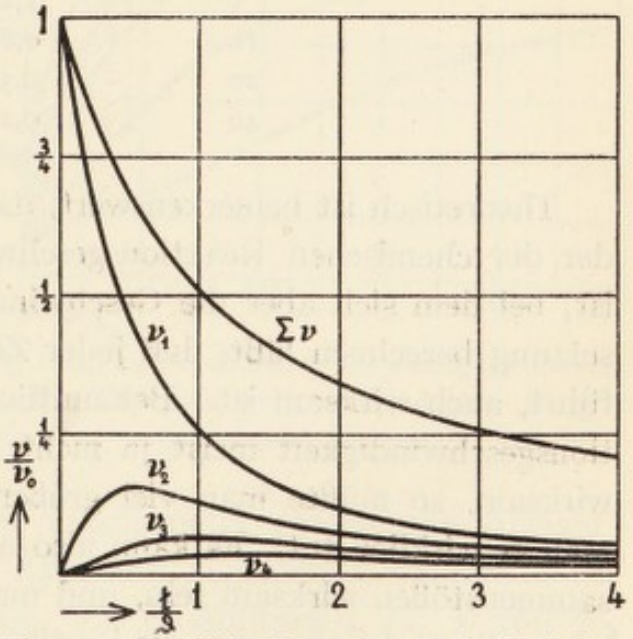


Fig. 103. Zeitliche Veränderung der Teilchenzahlen.

Fig. 103 gibt eine bildliche Darstellung der zeitlichen Veränderungen aller Teilchenzahlen. Als Abszissen sind die relativen Zeiten $\frac{t}{\vartheta}$ eingetragen, als Ordinaten die relativen Teilchenzahlen $\frac{\nu}{\nu_0}$.

Wie weit die zahlenmäßige Übereinstimmung geht, lehrt Tab. 118. Sie betrifft Versuche an einem Goldsol, bei dem ultramikroskopisch die zeitliche Abnahme an Einzelteilchen verfolgt wurde. Man sieht, daß $\frac{\mathfrak{r}}{r}$ nicht stark von 2 abweicht. Es ist, wie vorausgesetzt wurde, für das Aneinanderhaften der Teilchen erforderlich, daß sie sich unmittelbar berühren. *Westgren* und *Reitstötter*[1]) konnten an groben Goldsolen, *Kruyt* und *A. E. van Arkel*[2]) an Selensolen die *Smoluchowskische* Gleichung für die rasche Koagulation gut bestätigen.

Tabelle 118.

Geschwindigkeit der raschen Koagulation eines Goldsols. (*NaCl* als Koagulator).

$\nu_0 = 0{,}552 \cdot 10^{10}$; $r = 24{,}2\ \mu\mu$; $\frac{\mathfrak{r}}{r} = 3{,}12$; $k = 0{,}02315$.

t (in Sekunden)	ν beobachtet (relativer Wert)	ν berechnet
0	1,97	1,97
2	1,35	1,65
5	1,19	1,31
10	0,89	0,93
20	0,52	0,54
40	0,29	0,25

Theoretisch ist bemerkenswert, daß wir hier also einen Vorgang haben, der der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit in gewissem Sinne ähnlich ist, bei dem sich aber die Geschwindigkeit tatsächlich unter der Voraussetzung berechnen läßt, daß jeder Zusammenstoß, der bis zur Berührung führt, auch wirksam ist. Bekanntlich trifft dies für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit meist ja nicht zu: Wäre dort jeder Zusammenstoß wirksam, so müßte man viel größere Geschwindigkeiten beobachten, als man es wirklich tut. Es kann also nur ein sehr kleiner Bruchteil von Zusammenstößen wirksam sein, und man hat noch keine einfache, allgemein anwendbare Anschauung, die jeweils zu sagen erlaubt, wie groß eben dieser Bruchteil ist, und wie er mit den Konstanten der reagierenden Stoffe zusammenhängt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 750 (1918).

[2]) Loc. cit., S. 571.

Der zeitliche Verlauf der langsamen Koagulation.

Theoretisch weit verwickelter verläuft die langsame Koagulation. Sie verdient aber besondere Aufmerksamkeit, da sie bei der Mehrzahl der natürlichen und technischen Versuchsbedingungen in Frage kommt.

Die langsame Koagulation vollzieht sich zwischen dem ersten und zweiten kritischen Potential, in einem Konzentrationsgebiet des Koagulators, in dem das Potential der Micellen kleiner ist als das ursprüngliche, in dem sie also teilweise, aber noch nicht völlig entladen sind; man befindet sich noch in einem gewissen Abstand vom isoelektrischen Punkt. Es ist dies gerade das Konzentrationsgebiet, in dem man meist die Ko.-W. bestimmt. Wie schon auf S. 570 erwähnt, unterliegen die Verfahren, nach denen man die Ko.-G. der langsamen Koagulation gemessen hat, nicht geringen Bedenken.

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der langsamen Koagulation ohne jede theoretische Voraussetzung, so ist unverkennbar, daß er bei einer Mehrzahl von Koagulatoren und unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen ein autokatalytisches Gepräge hat; die Koagulationszeitkurve hat also eine S-förmige Gestalt: unmittelbar nach dem Zusatz des Elektrolyten sind die Veränderungen des Soles gering, die geflockte Menge nimmt dann nach einiger Zeit stark zu, um schließlich allmählich einem Endzustande zuzustreben. In der Fig. 104 sind die Ko.-G.-Kurven für die Koagulation eines Al_2O_3-Sols durch KCl nach Messungen von *Gann*[1]) dargestellt; in ihr sind die mit einem *Ostwaldschen* Viskosimeter gemessenen Auslaufzeiten als Ordinaten φ der Zeit als Abszissen zugeordnet. Kurve 1 bezieht sich auf eine KCl-Konzentration von 60 Millimol i. L., 2 von 70, 3 von 80, 4 von 90 und 5 von 100 Millimol i. L. Wie schon erwähnt, wurde hierbei die Zähigkeitszunahme der koagulierenden Sole verfolgt und angenommen, sie ginge der Koagulation parallel. Eine einfache Proportionalität zwischen der Zähigkeitszunahme und dem Gehalt an koagulierten Teilchen trifft nun sicher nicht zu; die Zähigkeit wächst stärker als linear.

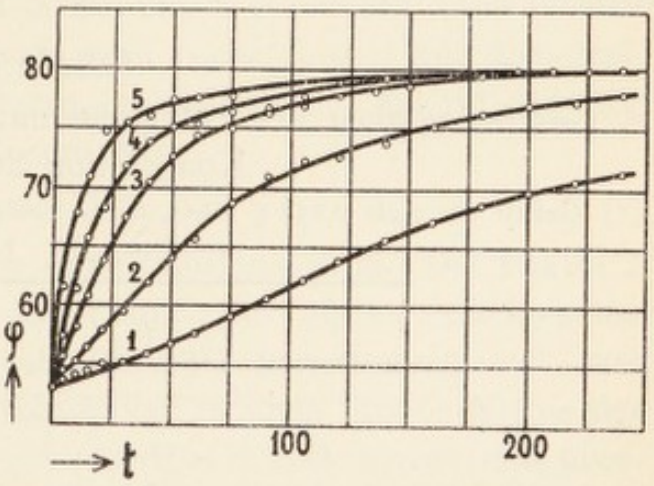


Fig. 104. Koagulationsgeschwindigkeitskurven eines Al_2O_3-Sols bei verschiedenen Koagulatorkonzentrationen.

[1]) Loc. cit., S. 571.

Wenn im folgenden dennoch die Kurven der Zähigkeitszunahme als Ko.-G.-Kurven betrachtet werden, so geschieht dies nur mit Vorsicht, weil zurzeit ausgedehnte, eine große Zahl von Elektrolyten berücksichtigende Versuche mit besseren Verfahren, vor allem auf Grund von Auszählungen unter dem Ultramikroskop, fehlen. Ebenso sind die nachfolgenden Formeln nur angeführt, weil sie einen zahlenmäßigen Maßstab für die Ko.-G. auszuwerten erlauben.

Zur rechnerischen Wiedergabe der zeitlichen Zunahme der Zähigkeit wurde eine Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \varkappa(1 + bx)(1 - x) \qquad (1)$$

benutzt, integriert

$$\varkappa = \frac{1}{t(1+b)} \ln \frac{1 + bx}{1 - x} . \qquad (2)$$

Hier ist x die relative Zunahme der Koagulation, gemessen an der Zunahme der Auslaufzeit φ, die, wie gesagt, mit dem *Ostwaldschen* Viskosimeter gemessen wurde; t ist die Zeit, b und $\varkappa$ sind Konstanten, von denen sich b

Tabelle 119.

Geschwindigkeit der Zähigkeitszunahme eines Al_2O_3-Sols bei der Koagulation durch *KCl*.

Gehalt des Sols 0,651 g Al_2O_3 i. L. Koagulatorkonzentration 60 Millimol i. L. $b = 2{,}73$; $t = 25°$.

t (in Minuten)	φ (in Sekunden)	x	$\varkappa$
0	52,4	—	—
2	52,4	—	—
5	52,4	—	—
10	52,4	—	—
15	52,6	0,0172	—
22	52,8	0,0345	—
30	53,0	0,0517	(0,0017)
40	53,3	0,0776	(0,0018)
50	53,7	0,1120	0,0021
60	54,1	0,1465	0,0022
75	54,5	0,1810	0,0021
90	55,1	0,2328	0,0023
105	55,6	0,2758	0,0023
120	56,2	0,3275	0,0023
140	57,0	0,3966	0,0024
160	57,8	0,4655	0,0024
	$\varphi_\infty = 64{,}0$		

aus der Ordinate des Wendepunktes ableiten läßt. Wieweit Gleichung (2) genügt, zeigt die nebenstehende Tabelle.

Man kann die Konstante $\varkappa$ als Maß für die Ko.-G. ansehen.

Auch bei den auf ganz andere Weise angestellten Versuchen von *Paine* (vgl. S. 570) hat der zeitliche Verlauf ein autokatalytisches Gepräge.

Es ist nun überaus zweifelhaft, ob dieser eigenartige Verlauf der Geschwindigkeit der langsamen Koagulation eigentümlich ist oder nur durch das Auftreten von Nebenvorgängen vorgetäuscht wird. *v. Smoluchowski*[1]) vertritt die Anschauung, daß der autokatalytische Verlauf der langsamen Ko.-G. nicht eigentümlich ist. Seine Gründe sind die folgenden: Es ist naheliegend anzunehmen, daß die langsame Koagulation sich dadurch von der raschen unterscheidet, daß bei ihr nicht alle Zusammenstöße zwischen den Micellen wirksam sind, sondern nur ein Bruchteil, der von der Elektrolytkonzentration abhängt. Der Vorgang verläuft dann ebenso wie bei der raschen Koagulation, nur tritt die gleiche relative Änderung der Teilchenzahl nach einer entsprechend längeren Zeit ein; man muß also die spezifische Koagulationszeit ϑ mit einem passenden Zahlenkoeffizienten multiplizieren bzw. die Konstante k (siehe S. 594) mit dem reziproken Wert dieses Zahlenkoeffizienten multiplizieren. Es gilt also für die Konstante k' der langsamen Koagulation

$$k' = 8\pi D r \xi , \tag{3}$$

in der ξ der Bruch ist, mit dem man k multiplizieren muß. Der Faktor 2 kommt hinzu, da jeder wirksame Zusammenstoß zwei Teilchen verschwinden läßt. Man kann also, die Richtigkeit dieser Theorie vorausgesetzt, von einer Ko.-G.-Kurve der raschen Koagulation zu einer Ko.-G.-Kurve der langsamen Koagulation bei einer gegebenen Elektrolytkonzentration übergehen, indem man die Abszissen — die Zeiten — mit einem bestimmten Zahlenfaktor multipliziert: Die Koagulationsgeschwindigkeitskurven müssen einander affin sein.

Es liegen noch keine Messungsreihen vor, bei denen man an dem gleichen Sol den Verlauf der raschen und langsamen Koagulation verfolgt hätte, so daß sich noch nicht endgültig sagen läßt, ob die Ko.-G.-Kurven affin sind. Wohl aber sei hier schon vorweg genommen, daß die Ko.-G.-Kurven der langsamen Koagulation in der Tat einander affin sind. Dies hatte schon *Paine*[2]) gefunden, *Ishizaka*[3]) und *Gann*[4]) konnten es bestätigen.

[1]) Loc. cit., S. 593.
[2]) Loc. cit., S. 570.
[3]) Loc. cit., S. 571.
[4]) Loc. cit., S. 571.

Sollten die Ko.-G.-Kurven für die rasche wie für die langsame Koagulation einander affin sein, wie es die Theorie *Smoluchowskis* verlangt, so dürfte der autokatalytische Verlauf bei der langsamen Koagulation keinesfalls dieser eigentümlich sein; die Ko.-G.-Kurve der raschen Koagulation zeigt ja keinen Wendepunkt.

Den tatsächlich beobachteten autokatalytischen Verlauf muß daher *v. Smoluchowski* auf andere Ursachen zurückführen. Bei den Versuchen von *Paine* schiebt er ihn auf den Umstand, daß die koagulierten Teile durch Rühren von den noch nicht koagulierten Einzelteilchen getrennt werden, und daß sich aus theoretischen Gründen der Einfluß des Rührens bei größeren Teilchen weit stärker geltend macht als bei kleineren. Es ist

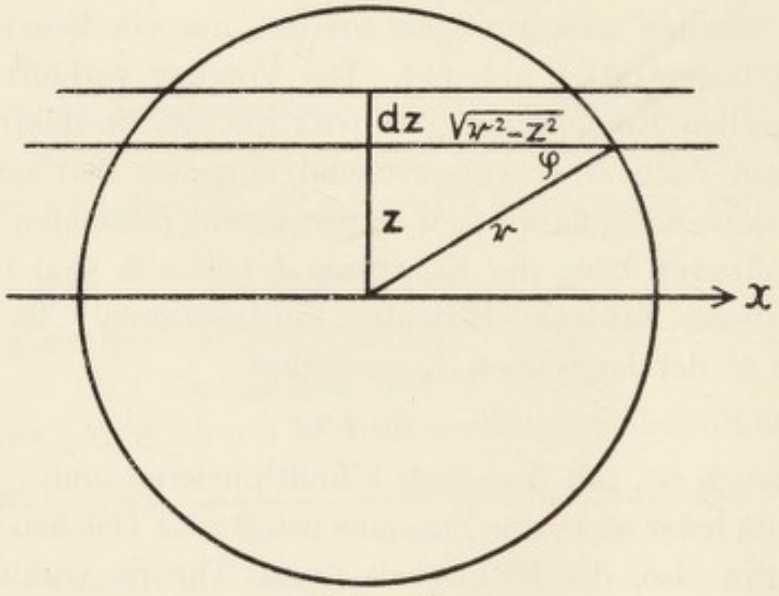


Fig. 105.

dies eine wichtige Tatsache, die genaueres Betrachten verdient. *v. Smoluchowski*[1]) schätzt diesen Einfluß quantitativ folgendermaßen ein: Ein Teilchen mit dem Radius der Anziehungssphäre r ruhe im Nullpunkt des Koordinatensystems. Infolge des Rührens, das nicht bis zu einer heftigen Wirbelbewegung führen soll, sondern nur zu einem Strömen nach den Gesetzen mäßig bewegter Flüssigkeiten, gehe ein Strom der Flüssigkeit parallel zur x-Achse mit dem Gefälle nach der z-Achse an dem Teilchen vorbei. Das Geschwindigkeitsgefälle sei $\frac{du}{dz}$. Die Geschwindigkeit im Abstand z zwischen z und $z + dz$ ist dann $z \cdot \frac{du}{dz}$. Das Gebiet der Strömung, das mit dieser Geschwindigkeit in den Bereich der Anziehungs-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 155 u. folg. (1917).

sphäre fällt — auf der einen Seite des Teilchens — ist $2\sqrt{\mathfrak{r}^2 - z^2}dz$ (siehe Fig. 105); die Zahl der Teilchen, die in diesem Gebiet in der Sekunde in die Wirkungssphäre gelangen, ist gleich der in diesem Gebiet enthaltenen Zahl von Teilchen $\nu \cdot 2\sqrt{\mathfrak{r}^2 - z^2}dz$ mal ihrer Geschwindigkeit $z \cdot \frac{du}{dz}$, also

$$2\nu z\sqrt{\mathfrak{r}^2 - z^2}\,dz\frac{du}{dz};$$

ν ist die in einem Kubikzentimeter enthaltene Zahl von Teilchen. Die Gesamtzahl der Teilchen, die in der Sekunde infolge des Rührens in die ganze Anziehungssphäre gelangen, ist

$$n = 4\nu\frac{du}{dz}\int_0^{\mathfrak{r}} z\sqrt{\mathfrak{r}^2 - z^2}\,dz = 4\nu\frac{du}{dz}\mathfrak{r}^3\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\varphi\sin\varphi\,d\varphi = \frac{4}{3}\nu\mathfrak{r}^3\frac{du}{dz}. \quad (4)$$

Nun ist nach *Smoluchowski* die Zahl der Teilchen, die in der Sekunde infolge der *Brownschen* Bewegung an ein Teilchen herandiffundieren,

$$\mathfrak{n} = 8\pi\nu D\mathfrak{r}.$$

Es ist also das Verhältnis der Teilchen, die infolge des Rührens in die Wirkungssphäre gelangen, zu den von selbst dorthin gelangenden

$$\beta = \frac{n}{\mathfrak{n}} = \frac{\mathfrak{r}^2\frac{du}{dz}}{6\pi D}.$$

Berücksichtigt man, daß nach Gleichung (8), S. 479

$$D = \frac{RT}{N}\cdot\frac{1}{6\pi\eta\nu}$$

ist, und daß $\mathfrak{r} = 2r$ (siehe S. 596), — wo r der Radius der Teilchen ist —, so ergibt sich

$$\beta = \frac{4\eta r^3 N\frac{du}{dz}}{RT}. \quad (5)$$

β hängt also in stärkstem Maße von der Teilchengröße ab; bei einem Geschwindigkeitsabfall $\frac{du}{dz} = 1$ ergibt sich für Submikronen vom Radius $r = 24\ \mu\mu$ ein β von etwa 10^{-5}, bei Mikronen von einem Radius $r = 1\ \mu$ wird das $\beta = 1$. Während das Rühren bei Amikronen und Submikronen auf das Zusammenballen einen äußerst geringen Einfluß hat, wird er sehr beträchtlich bei größeren Teilchen.

Bei den *Paineschen* Versuchen kann also leicht durch das Rühren ein autokatalytischer Verlauf vorgetäuscht werden: Am Anfang der

Flockung werden die zwar schon koagulierten, aber noch kleinen Teilchen durch das Rühren nicht abgetrennt, während dies in starkem Maße geschieht, sobald die Teilchen nach einer längeren Zeit erheblich größer geworden sind[1]).

Bei der Flockung der Sole wird man auf diesen Einfluß des Rührens immer wieder aufmerksam, namentlich bei den Sulfid- und Hydroxydsolen. Es ist z. B. bei der Flockung von Arsentrisulfidsolen auffallend, wie selbst in minutenlanger Zeit nach dem Zusatz des Koagulators das Sol unverändert aussieht und auch beim Rühren keine Veränderung zeigt. Nach längerer Zeit — 30—60 Minuten — ist das Sol anscheinend zunächst noch unverändert. Ein einmaliges Umrühren, ja eine geringe Erschütterung, genügt dann vielfach, um die ganze Flüssigkeit mit großen Flocken zu erfüllen: die inzwischen durch die Koagulation weiter angewachsenen Teilchen sind in das Größengebiet gelangt, in dem das Zusammenballen durch das Rühren stark begünstigt wird.

Mit anderen Umständen hat man zu rechnen, wenn die Koagulation auf Grund der Zähigkeitszunahme verfolgt wird, wie bei einigen Hydroxydsolen (vgl. S. 571). Es ist hier der Ort, die Veränderungen zu erörtern, die die Zähigkeit eines Sols bei der Koagulation erfährt. Das, was man allgemein erwarten sollte, ist eine Abnahme der Zähigkeit; denn da durch den Zusatz des Koagulators die Teilchen entladen werden, so verschwindet die erhöhte Zähigkeit, die im ursprünglichen Sol infolge der Teilchenladung vorhanden war. Man hat ja nach *v. Smoluchowski* im ursprünglichen Sol eine Zähigkeit, die sich durch die Gleichung (vgl. S. 504)

$$\eta_S = \eta_M \left\{ 1 + 2{,}5\,\varphi \left[1 + \frac{1}{\lambda \eta_M r^2} \left(\frac{D\zeta}{2\pi} \right)^2 \right] \right\}$$

darstellen läßt. Beim Elektrolytzusatz steigt die spezifische Leitfähigkeit λ und es sinkt das Potential ζ der Teilchen. Der Ausdruck $\frac{1}{\lambda \eta_M r^2} \left(\frac{D\zeta}{2\pi} \right)^2$ läßt sich neben 1 vernachlässigen und man hat die kleinere Zähigkeit

$$\eta_S = \eta_M (1 + 2{,}5\,\varphi).$$

Da die Entladung der Teilchen meist rasch erfolgt, gilt dies auch für die

[1]) Ein Fall, bei dem aus ähnlichen Gründen die Abscheidung eines zunächst kolloid verteilten Stoffes durch Rühren stark beschleunigt wird, liegt bei der Abscheidung von Tonerdehydrat nach dem *Bayerschen* Verfahren vor (siehe *Schupp*, Studien zum *Bayerschen* Verfahren der Herstellung von Tonerdehydrat. Diss., Darmstadt 1915).

Zähigkeitsabnahme. *Fernau* und *Pauli*[1]) konnten nachweisen, daß bei CeO_2-Solen — bei denen die gesamte Koagulation durch eine starke Zähigkeitszunahme gekennzeichnet wird — auf *NaCl*-Zusatz zuerst eine rasch eintretende Abnahme der Viskosität statthat. Ob die langsame Zähigkeitsabnahme, die *Woudstra*[2]) während der Koagulation von Silbersolen (nach *F. Wöhler* und *Muthmann*, vgl. S. 698) beobachtete, die gleiche Ursache hat, steht dahin, ist aber nicht unmöglich.

Ganz andere Gründe hat die starke Zähigkeitszunahme, mit deren Hilfe man bei den auf S. 571 genannten Hydroxydsolen die Koagulation verfolgt. Man könnte erst denken, daß das Verhalten im Widerspruch zu der *Einsteinschen* Theorie der Zähigkeit von Suspensionen steht (vgl. S. 502), weil danach die Zähigkeit nur vom Gesamtvolumen der Teilchen abhängt, nicht von ihrer Größe. Nun nimmt aber das Gesamtvolumen der Teilchen bei diesem Gallertigwerden des Sols erheblich zu. Mit *Smoluchowski*[3]) kann man sich vorstellen, daß die an sich schon wasserreichen Teilchen, wenn sie aneinander haften, eine noch größere Menge des Dispersionsmittels festhalten. Fig. 106 deutet an, wie sich etwa die Wasserhülle vergrößert, wenn sich zwei Teilchen aneinander lagern. Man muß die von der punktierten Linie umschlossene Flüssigkeitsmenge als starr an die Teilchen gebunden ansehen und versteht dann die dadurch verursachte Vergrößerung des Volumens. Die Wassermenge wird offenbar noch größer, wenn eine noch größere Zahl von Teilchen aneinander haften, und wenn sie etwa stäbchenförmig und nicht kugelförmig sind. Wie man sieht, darf man nur bei ziemlich hydrophilen Solen mit einer Zähigkeitssteigerung rechnen, und sie ist auch nur bei solchen beobachtet worden.

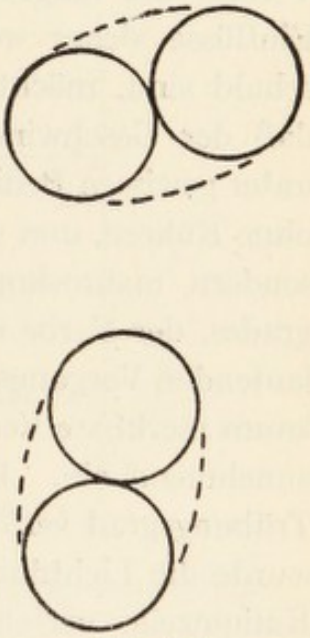


Fig. 106.

Nun können, wie *v. Smoluchowski* bemerkt, diese starr an den Mehrfachteilchen gebundenen Wassermengen und die dadurch bedingte Steigerung des Volumens den Anschein eines autokatalytischen Verlaufs hervorrufen. Je größer die Teilchen werden, um so größer ist auch die Wassermenge, die sie mit umschließen, um so größer ihr wirksames Volum. Wäh-

[1]) Kolloidzeitschr. **20**, 20 (1917).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 619 (1908); ferner *van Bemmelen*-Festschrift 1910, S. 36.

[3]) Kolloidzeitschr. **18**, 190 (1916); Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 157 u. folg. (1918).

rend zwei Teilchen, die aneinander haften, so viel Wasser umschließen, wie es etwa Fig. 106 darstellt, ist diese Menge bei vier Teilchen, auch wenn sie aufs engste gepackt sind, erheblich größer, und diese umschlossene Wassermenge wächst, je teilchenreicher die koagulierten Gebilde werden. Es wird demgemäß die Zähigkeit zunächst, solange nur Doppelteilchen aus Einzelteilchen entstehen, verhältnismäßig wenig anwachsen. Zunehmend stärker dagegen, sobald die koagulierten Flocken vier und mehr Micellen enthalten. Dies schließt aber eine autokatalytische Zunahme der Zähigkeit in sich.

Trotz dieser schwerwiegenden Einwände gegen einen autokatalytischen Verlauf der langsamen Koagulation an sich, und obwohl die erörterten Einflüsse sicher wesentlich an der S-förmigen Gestalt der Ko.-G.-Kurve schuld sind, möchte ich es noch nicht für endgültig ausgemacht halten, daß der Geschwindigkeit der langsamen Koagulation nicht auch selbst unter gewissen Bedingungen ein autokatalytisches Gepräge verbleibt. Auch ohne Rühren, und wenn man nicht die Veränderung der Zähigkeit verfolgt, sondern makroskopisch die Veränderung des Aussehens des Trübungsgrades, der Farbe usw., hat man den Eindruck eines autokatalytisch verlaufenden Vorgangs: Einige Zeit nach dem Zusatz des Koagulators ist eine kaum merkbare Veränderung vorhanden, dann tritt sie plötzlich und rasch zunehmend ein. Dies ist z. B. auffallend bei der von *Lottermoser*[1]) am Trübungsgrad verfolgten Koagulation von Wolframsäuresolen der Fall. Es wurde die Lichtdurchlässigkeit des Sols mit Hilfe einer lichtempfindlichen Kaliumzelle verfolgt. Allerdings besteht die Möglichkeit, daß hier wie bei der Zähigkeitszunahme die in späteren Stufen der Flockung auftretenden größeren Flocken einen stärkeren Einfluß auf das Aussehen ausüben, als die zunächst erscheinenden Doppel- und Dreifachteilchen.

Besonders bündig sind ultramikroskopische Auszählversuche. Da zeigen nun Messungen von *Westgren*[2]) an groben Goldsolen keinen autokatalytischen Verlauf; allerdings liegen die beobachteten Ko.-G.-Kurven der raschen Koagulation noch ziemlich nahe. *Wiegner*[3]) und *Galecki*[4]) glaubten dagegen beobachtet zu haben, daß bei der Flockung von Goldsolen kleine Teilchen die Neigung haben, sich an größere anzulagern, daß die größeren Teile also wie Koagulationskeime wirken. Ist dies wirklich der Fall, so würde ein autokatalytischer Verlauf folgen, denn da sich an-

[1]) Kolloidzeitschr. **15**, 145 (1914).
[2]) Ark. f. Kemi, Mineral. och Geol. **7** N° 6 (1918).
[3]) Kolloidzeitschr. **8**, 227 (1911).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 174 (1912).

fänglich die größeren mehrteiligen Flocken vermehren, so müßten sie nach einiger Zeit einen beschleunigten Verlauf bedingen. Auch bei den ultramikroskopisch durchgeführten Versuchen von *Kruyt* und *A. E. van Arkel*[1]) an Selensolen könnte man in einigen Reihen einen autokatalytischen Verlauf angedeutet sehen. Vielleicht ist diese Wirkung in ausgeprägter Weise nur in konzentrierteren Solen zu bemerken, nicht in den verdünnten, wie sie bei dem Auszählverfahren unter dem Ultramikroskop verwendet werden, weil nur bei den konzentrierten auch hinreichend große Vielfachteilchen entstehen. Jedenfalls rechnet auch *v. Smoluchowski*[2]) mit der Möglichkeit, daß solche Teilchen stärker koagulieren, weil ihre Anziehungssphäre im Verhältnis größer ist.

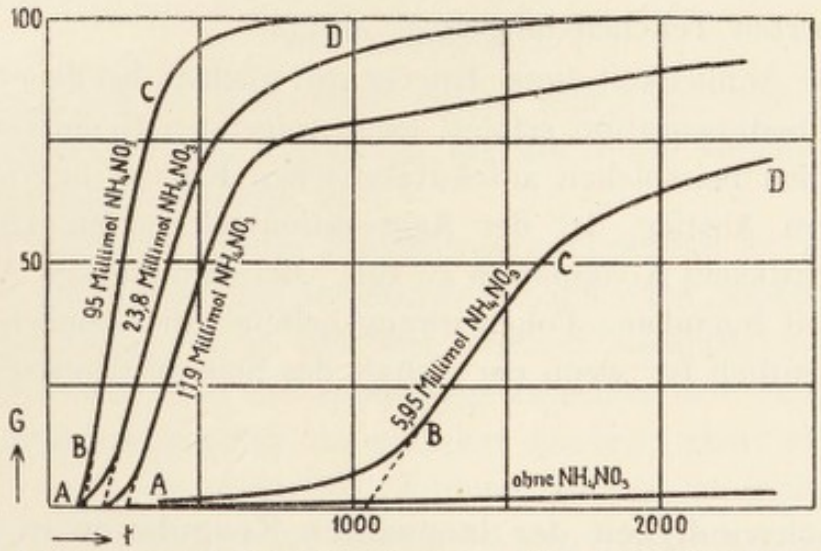


Fig. 107. Absetzgeschwindigkeitskurven einer $BaSO_4$-Suspension bei verschiedenen Koagulatorkonzentrationen.

Vielleicht tragen makroskopische Versuche mit groben Suspensionen nicht minder zur Aufklärung bei. *Odén*[3]) hat mit dem auf S. 548 geschilderten Verfahren das Absetzen von Kaolinsuspensionen und mit Zitronensäure peptisierten $BaSO_4$-Suspensionen verfolgt, und zwar bei verschiedener Konzentration der das Absetzen beschleunigenden Elektrolytkonzentration. In Fig. 107 sind die Sedimentierungskurven einer $BaSO_4$-Suspension bei verschiedener Konzentration des Koagulators — NH_4NO_3 — und gleichem Gehalt an disperser Phase wiedergegeben. Die Ordinaten sind die Gewichte des abgesetzten $BaSO_4$ in Prozenten, die Abszissen die Zeiten in Sekunden. Die Suspension war so gleichförmig und so beständig,

[1]) *A. E. van Arkel*, Diss., S. 49 u. folg.; loc. cit., S. 571.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 153 (1917).

[3]) Kolloidzeitschr. **26**, 160 (1920); Ark. f. Kemi, Mineral. och Geol. **7**, N° 26 (1920).

daß sie sich ohne Koagulator sehr langsam nach einer Geraden entsprechend Kurve „ohne NH_4NO_3" absetzte. Bei Anwesenheit des Koagulators haben die Kurven ein autokatalytisches Gepräge, das aber hier eine leicht erkennbare Ursache hat. Unter dem Einfluß des Koagulators bilden die ursprünglichen Teilchen, die Primärteilchen, gröbere Flocken, und erst wenn die Zeit bis zu deren Bildung, die Aggregationszeit *Odéns*, verstrichen ist, setzen sich die Teilchen rascher ab, und zwar sind sie so gleichförmig gröber geworden, daß das Kurvenstück BC gerade ist, wie es nach dem *Stokesschen* Gesetz für Teilchen konstanter Größe sein sollte. Die punktierten Graden in Fig. 107 ergeben dort, wo sie die Abszissenachse schneiden, die Werte der Aggregationszeit. Das letzte Stück der Kurve CD entspricht dem Umstand, daß sich der Rest der nicht merkbar vergröberten Teilchen langsamer absetzt.

Die große Ähnlichkeit dieser Kurven mit solchen, bei denen eine Koagulation ohne Sedimentation erfolgt, legen folgenden Gedanken nahe: Man hat es wirklich bei solchen autokatalytischen Kurven nur in dem ersten Teil vor dem Anstieg, der der Aggregationszeit in Fig. 107 entspricht, mit der eigentlichen Koagulation zu tun. Bei dem starken Anstieg macht sich zum Teil irgendeine Folgewirkung geltend, die möglicherweise dann besonders deutlich ist, wenn der Gehalt des Sols an disperser Phase groß genug ist.

Die Geschwindigkeit der langsamen Koagulation in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des Koagulators.

Als Maß für die Ko.-G. kann, wie auf S. 598 erwähnt, die Konstante z dienen, wenn man die Ko.-G.-Kurve mit Hilfe einer geeigneten Gleichung auszudrücken vermag. Aber auch wenn dies nicht gelingt, läßt sich doch eine Größe angeben, die die Ko.-G. in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration abzumessen erlaubt. Die Ko.-G.-Kurven sind ja affin. Man kann also z. B. von den Zeiten der Ko.-G.-Kurve, die bei der Elektrolytkonzentration 1 beobachtet wurde, zu den Zeiten der Ko.-G.-Kurve, die der Elektrolytkonzentration 2 zugehört, durch Multiplikation mit einer bestimmten Zahl übergehen. Der reziproke Wert dieser Zahl, der Faktor der Koagulationsgeschwindigkeit f, ist der Ko.-G. proportional. f ist unter gewöhnlichen Bedingungen auch stets dem z proportional, denn beide sind reziproken Zeiten proportional bei gegebenem Umsatz.

Sehr auffallend und unter den Konzentrationseinflüssen auf kinetische Vorgänge so gut wie ohne Beispiel ist die überaus starke Abhängigkeit der langsamen Koagulation von der Koagulatorkonzentration. Wie aus

Tab. 120 hervorgeht, steigt in dem dort gewählten, von *Gann*[1]) untersuchten Falle die Geschwindigkeit auf das Dreizehnfache, während die Elektrolytkonzentration nur um etwa 67% anwächst. In einem anderen, gleichfalls von *Gann*[1]) beobachteten Falle, der Ko.-G. des Al_2O_3-Sols durch Kaliumbenzoat, stieg die Geschwindigkeit um das Dreißigfache — von $\varkappa = 0{,}00075$ auf $\varkappa = 0{,}024$ —, während die Koagulatorkonzentration um 60% — von 9,634 auf 14,62 Millimol — stieg. Auch die Erfahrungen von *Paine* und *A. E. van Arkel* bestätigen dieses äußerst starke Anwachsen mit der Koagulatorkonzentration. Man konnte die Beziehung zwischen Koagulatorkonzentration und Ko.-G. angenähert wiedergeben, indem man $\varkappa$ einer hohen Potenz, der zweiten bis siebenten, der Konzentration proportional setzte

$$\varkappa = \text{constans} \cdot c^p, \qquad (1)$$

eine Beziehung, die im Kern nicht richtig sein kann, weil ja bei großen Elektrolytkonzentrationen schließlich die konstante Geschwindigkeit der raschen Koagulation erreicht wird.

Folgende Erklärung dieses Konzentrationseinflusses ist nicht unwahrscheinlich[2]): Im Gebiet der langsamen Koagulation haben die Teilchen eine höhere Ladung als in dem der raschen Koagulation. Man kann zunächst annehmen, daß die Anziehung zwischen den Teilchen und die Größe der Anziehungssphäre unverändert bleiben; aber infolge der Abstoßung, die durch die elektrische Ladung bedingt ist (siehe S. 593), gelangen nur solche Teilchen mit ihren Wirkungssphären genügend nahe aneinander, die mit hinreichend großer Wucht aufeinander stoßen. Es sind also nur die Stöße unelastisch und führen zu einem Aneinanderhaften der Teilchen, bei denen die lebendige Kraft einen bestimmten kritischen Wert übersteigt. Einfachheitshalber mag das Sol zunächst nur gleich große Teilchen enthalten, so daß es auf eine bestimmte kritische Geschwindigkeit der Teilchen ankommt, deren Wert überschritten werden muß. Die Geschwindigkeiten der Teilchen eines Sols verteilen sich nach einer *Maxwellschen* Verteilungskurve (siehe Fig. 108), in der als Abszissen die Geschwindigkeiten c eingetragen sind, als Ordinaten die Wahrscheinlichkeit $\mathfrak{W}$, daß ein Teilchen eine zwischen c und $c + d\,c$ liegende Geschwindigkeit hat. Unterhalb des zweiten kritischen Potentials in der Nähe des isoelektrischen Punktes, im Gebiete der raschen Koagulation also, sind alle Stöße von Teilchen mit beliebiger Geschwindigkeit unelastisch, wenn sich die Anziehungssphären nur genügend stark genähert haben; da die Zahl der

[1]) Loc. cit. S. 571.

[2]) *Freundlich*, Kolloidzeitschr. **23**, 163 (1918).

Teilchen, deren Geschwindigkeit in einem gewissen Geschwindigkeitsgebiet liegt, der Fläche zwischen zwei Ordinaten proportional ist, die den Grenzen des Geschwindigkeitsgebietes zugehören, so werden demgemäß im Gebiet der raschen Koagulation sämtliche Teilchen, der gesamten Fläche entsprechend, die von der in Fig. 108 gezeichneten Kurve umschlossen wird, zur Koagulation befähigt sein.

Im Gebiet der langsamen Koagulation zwischen dem ersten und zweiten kritischen Potential sind die Teilchen geladen, und nur die Teilchen, die eine Geschwindigkeit haben, die gleich oder größer ist als ein kritischer

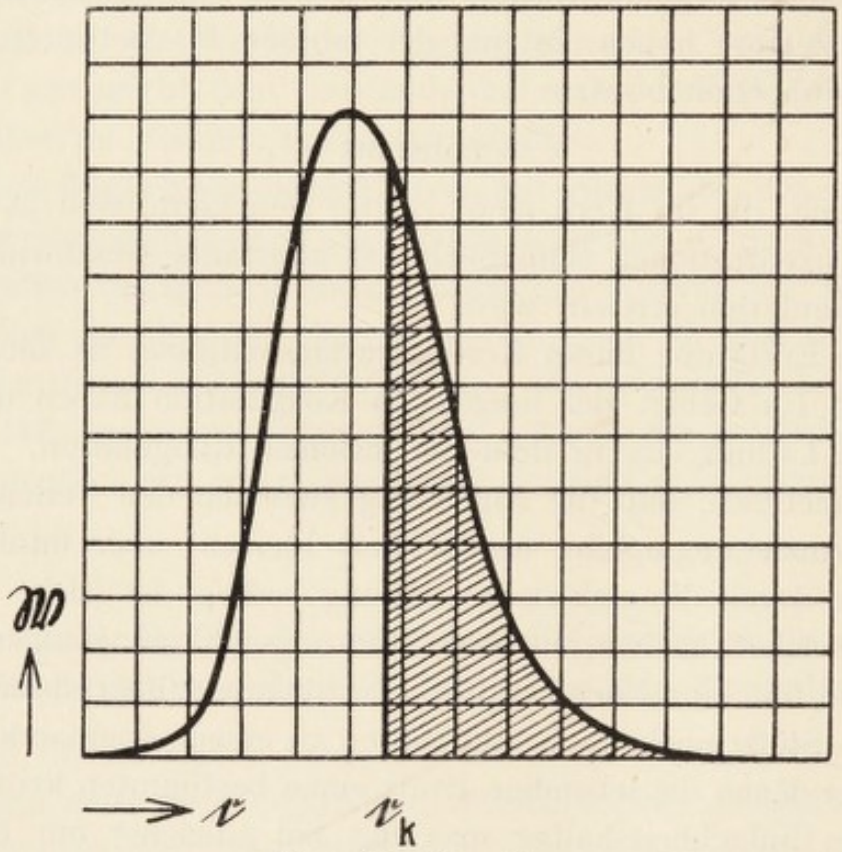


Fig. 108. $\mathfrak{W}$-c-Kurve.

Wert c_k, kommen für die Koagulation in Frage. Diese Teilchenzahl entspricht also nicht mehr der gesamten von der Kurve umschlossenen Fläche, sondern einer, die links von der Ordinate c_k begrenzt ist. Die Zahl der wirksamen Teilchen wird also erst nur wenig abnehmen, solange die große Mehrzahl von Teilchen, deren Geschwindigkeit der mittleren entspricht, noch als wirksam betrachtet werden kann. Die Abnahme wird erst stark, wenn c_k jenseits des Gipfels liegt, wie es in Fig. 108 dargestellt ist. Wir haben dann also eine rasche Abnahme der Zahl der Teilchen und die damit verbundene starke Abnahme der Ko.-G., wenn mit sinkender Koagulatorkonzentration die Ladung der Teilchen und damit die kritische Geschwindigkeit c_k zunimmt.

Die Zahl der Teilchen, deren Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ liegt, ist

$$dn = f_1 c^2 e^{-c^2} dc. \tag{1}$$

Hier ist f_1 eine Konstante. Die Gesamtzahl von Teilchen Σn, die eine kritische Geschwindigkeit von c_k und darüber haben, ist

$$\Sigma n = \int_{c_k}^{\infty} f_1 c^2 e^{-c^2} dc = f_2 \left[c_k e^{-c_k^2} + \frac{1}{2}\sqrt{\pi} - \int_0^{c_k} e^{-c^2} dc \right]. \tag{2}$$

Man kann angenähert die Geschwindigkeitskonstante $\varkappa$ der langsamen Koagulation der Zahl der wirksamen Teilchen Σn proportional setzen. Folglich ist

$$\varkappa = \lambda_2 \left[c_k e^{-c_k^2} + \frac{1}{2}\sqrt{\pi} - \int_0^{c_k} e^{-c^2} dc \right], \tag{3}$$

wo λ_2 eine neue Konstante ist.

Nun ist noch der Zusammenhang zwischen der kritischen Geschwindigkeit c_k und der Ladung der Teilchen e zu erörtern. Vernachlässigt man die Möglichkeit, daß die Ladungen auf der Micelle ungleichmäßig verteilt sind und daß es etwas ausmacht, ob sie sich beim Zusammenstoßen der Teilchen gerade gegenüberliegen oder nicht, so kann man c_k der Ladung e proportional setzen. Denn damit die lebendige Kraft die Abstoßung überwinden kann, muß

$$\frac{m c_k^2}{2} \geqq \frac{e^2}{y} \tag{4}$$

sein, wo y der mittlere Abstand ist, der für die Abstoßung in Frage kommt. Die Ladung e kann man dem Potential ζ der Doppelschicht proportional setzen, und da man in dem Konzentrationsgebiet, das für die Koagulation namentlich in Frage kommt, die Abnahme von ζ' mit der Konzentration des wirksamen Ions c als logarithmische Funktion von c ansehen kann (siehe S. 356), so gilt dies auch für e. Man darf also schreiben

$$e = f_3 \ln \frac{\gamma}{c}.$$

Folglich ist, da e proportional c_k nach Gleichung (4),

$$c_k = \lambda_1 \ln \frac{\gamma}{c} \tag{5}$$

wo f_3, γ und λ_1 weitere Konstanten sind.

Zunächst erkennt man, daß die Gleichungen (3) und (5) die Grenzfälle der Ko.-G. richtig wiedergeben. Im isoelektrischen Punkt ist $c_k = 0$: es

soll ja auch der mit der kleinsten Geschwindigkeit erfolgende Zusammenstoß unelastisch sein. Es wird dann das erste und dritte Glied in der Klammer der Gleichung (3) null und

$$\varkappa_r = \frac{1}{2}\,\lambda_2\sqrt{\pi} = \text{const.}, \qquad (6)$$

d. h. wir haben die konstante Geschwindigkeit der raschen Koagulation $\varkappa_r$.

Für sehr kleine Werte c der Koagulatorkonzentration, also sehr große von c_k, wird das erste Glied der Klammer in Gleichung (3) null, für das dritte gilt

$$\int_0^\infty e^{-c^2}\,dc = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}\,.$$

Es wird also die ganze Klammer und damit $\varkappa_0 = 0$. Für kleine Koagulatorkonzentrationen sind die Sole, wenn man von anderen Einflüssen absieht, unbegrenzt beständig.

Um zu prüfen, ob der starke Anstieg des $\varkappa$ mit der Koagulatorkonzentration dem entspricht, wie ihn Gleichung (3) fordert, kann man Messungen von *Gann*[1]) über die Ko.-G. von Al_2O_3-Solen verwenden. Bei Elektrolyten mit einwertigen, namentlich anorganischen Ionen ist die im Endzustand erreichte Zähigkeit weitgehend von der Natur des Koagulators unabhängig. Man darf also einigermaßen den Verlauf der Zähigkeit dem der Koagulation parallel setzen (siehe S. 571). Verwendet man Werte von γ und λ_1, die man durch Probieren gefunden hat, so läßt sich die Abhängigkeit des $\varkappa$ von c innerhalb der Messungsfehler berechnen. Als Beispiel sei folgende Tabelle angeführt.

Tabelle 120.

Abhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit von der Koagulatorkonzentration.

Koagulation eines Al_2O_3-Sols (0,651 g Al_2O_3 i. L.) durch KCl.
$\gamma = 200$; $\lambda_1 = 1{,}737$; $\lambda_2 = 0{,}07714$; $t = 25°$.

c (Millimol i. L.)	$\varkappa$ (beobachtet)	$\varkappa$ (berechnet)
60	0,0023	0,0022
70	0,0049	0,0057
80	0,011	0,0011
100	0,031	0,028

[1]) Loc. cit., S. 571.

Anschaulich wird der Zusammenhang zwischen Σn — und damit $\varkappa$ — und c_k, wenn man Σn als Ordinate zu c_k als Abszisse aufträgt, wie es in der Fig. 109 geschehen ist. Dies ist eine sogenannte Spi zbogenkurve, wie sie auch in der Vererbungslehre eine Rolle spielt. Man sieht, wie bei $c_k = 0$ und kleinen Werten von c_k die Geschwindigkeit konstant ist: wir haben das Gebiet der raschen Koagulation bei verhältnismäßig großen Elektrolytkonzentrationen. Dann den starken Abfall der Geschwindigkeit im Gebiet der langsamen Koagulation bei größeren Ladungen der Micellen, größerem c_k und kleinerer Elektrolytkonzentration, und schließlich die Geschwindigkeit null, sobald ein gewisser Schwellenwert der Koagulatorkonzentration unterschritten ist.

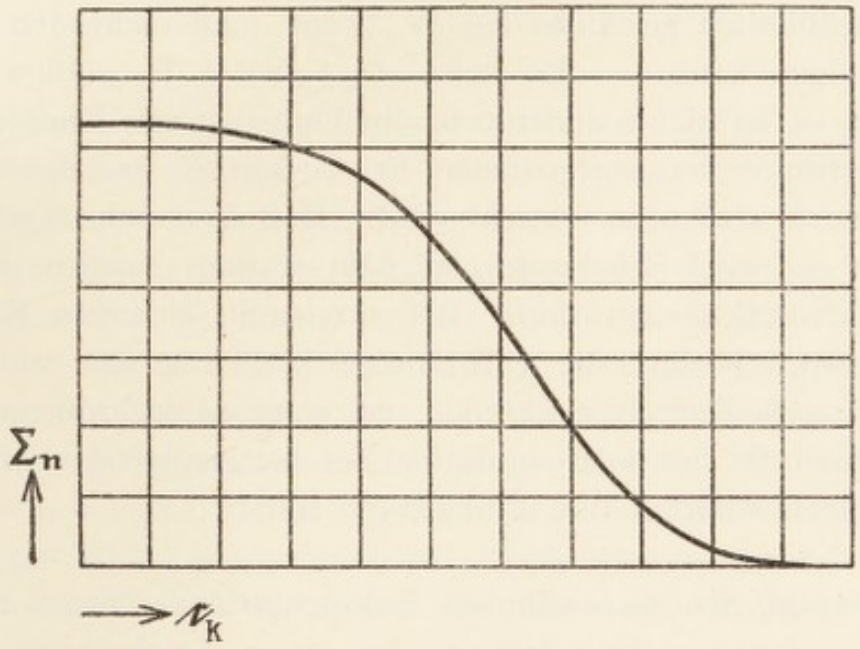


Fig. 109. Σn-c_k-Kurve.

Daß ein Schwellenwert der Koagulatorkonzentration vorhanden ist, wurde schon von *Bodländer*[1]) beobachtet, als er den Einfluß der Elektrolyte auf das Absetzen von Kaolinsuspensionen untersuchte. Sein Auftreten ist durchaus verständlich. Die Geschwindigkeit sinkt eben überaus stark mit sinkender Elektrolytkonzentration. So ergibt sich für das Beispiel der Tab. 120 für $c = 60$ Millimol im Liter und $\varkappa = 0{,}023$ ein halber Umsatz in 2 Stunden, für $c = 30$ Millimol berechnet sich ein $\varkappa = 5 \cdot 10^{-6}$, ein halber Umsatz in 40 Tagen, für $c = 20$ Millimol im Liter ein $\varkappa = 3 \cdot 10^{-8}$, ein halber Umsatz in 15 Jahren. Sobald sich eine Größe sehr stark mit

[1]) Loc. cit., S. 587. Auch bei Mastixemulsion konnte *Spring* [Bull. d. l'acad. Roy. d. Belg. (3), **38**, 483 (1900)] einen Schwellenwert nachweisen, ebenso *Freundlich* (loc. cit., S. 576) bei As_2S_3-Solen.

einer anderen ändert, tritt notwendig ein scharfer Übergang, ein Schwellenwert, auf, wie dies schon bei der Keimbildungsgeschwindigkeit auseinandergesetzt wurde (vgl. S. 439).

Übrigens können ja bei der Flockung sehr kleine Elektrolytkonzentrationen die Beständigkeit sogar erhöhen, denn die ζ-c-Kurven zeigen ja ein Maximum (vgl. S. 351), d. h. ganz kleine Konzentrationen können oberhalb des ersten kritischen Potentials eine weitere Aufladung der Micellen verursachen und dadurch die Beständigkeit des Sols steigern.

Auch die Bedeutung des Ko.-W. wird aus den Ko.-G.-Kurven verständlich. Hat man diese Kurve selbst gemessen wie beim Al_2O_3-Sol, so kann man als Ko.-W. für verschiedene Elektrolyte diejenigen Koagulatorkonzentrationen nehmen, bei denen die Konstante $\varkappa$ den gleichen Wert hat. Der gewöhnlich gewählte Ko.-W., wenn man nicht den zeitlichen Verlauf verfolgen kann — also beim As_2S_3-Sol z. B. völlige Flockung in 2 Stunden —, ist nichts anderes als ein Vergleich von Konzentrationen bei einer bestimmt herausgegriffenen Ko.-G.-Kurve, bei denen eben in 2 Stunden der Endzustand erreicht wird. Daß dies einigermaßen genau geht, beruht natürlich wiederum auf dem starken Anstieg der Ko. G. mit der Elektrolytkonzentration. Bei nur wenig kleineren Koagulatorkonzentrationen erfordert die vollständige Flockung eine unverhältnismäßig viel längere Zeit als 2 Stunden, bei einer wenig größeren Konzentration hat man die rasche Koagulation, die bei genügend konzentrierten Solen in wenigen Minuten zum Endzustand führt.

Die oben (vgl. S. 605) erwähnten Sedimentationsversuche *Odéns* mit groben Suspensionen ordnen sich wieder diesen Erfahrungen gut unter. Zunächst ist die Aggregationszeit, die Zeit bis zum geradlinigen Anstieg im Kurvenstück $B\,C$ (siehe Fig. 107), nichts anderes, als eine Zeit, in der eine Koagulation vor sich geht. Streng vergleichbar sind diese Zeiten allerdings nicht, weil der Endzustand ein verschiedener ist: Die erzeugten Flocken sind verschieden groß, wie aus der Verschiedenheit der Winkel hervorgeht, mit denen die Geraden $B\,C$ ansteigen. Es läßt sich aus der auf diesem Kurvenstück herrschenden Fallgeschwindigkeit nach der *Stokesschen* Formel die Teilchengröße berechnen; dabei ist zu berücksichtigen, daß die Bedingungen dieser Formel — völlige Starrheit und Kugelform der Teilchen u. a. — nicht erfüllt sind, daß man also einen Äquivalentradius findet, der von dem wahren verschieden sein kann (vgl. S. 551). Die Rechnung ergibt eine starke Zunahme der Teilchengröße mit der Konzentration des Koagulators, wie die nachfolgende Tabelle *Odéns* für das Absetzen einer $BaSO_4$-Suspen-

Tabelle 121.

Abhängigkeit der Flockengröße von der Koagulatorkonzentration beim Sedimentieren von $BaSO_4$-Suspensionen.

Konzentration des Koagulators NH_4NO_3 (Millimol i. L.)	Aggregationszeit	Äquivalentradius der maximalen erzeugten Flocken in μ	Zahl der Primärteilchen in den Flocken
5,95	17′ 20″	1	54
11,9	6′ 16″	6	11700
23,8	3′ 10″	7	18500
47,5	2′ 5″	8	27600
95	2′	11	72000
190	1′ 14″	13	118000

sion zeigt. Der Gehalt an $BaSO_4$ war konstant — 2,78 g i. L. —, der Radius der ursprünglichen Teilchen, der Primärteilchen, 262 $\mu\mu$. Wenn auch ein strenger Vergleich nicht angeht, so äußert sich doch im starken Abfall der Aggregationszeit mit der Koagulatorkonzentration das auch bei der Ko.-G. beobachtete Verhalten, daß die Ko.-G. stark mit der Koagulatorkonzentration wächst. Besonders deutlich war dies noch bei Messungen *Odéns* an einer Kaolinsuspension. Unterhalb 12 Millimol K_2SO_4 i. L. war die Aggregationszeit unendlich groß. Bei 14,8 Millimol betrug sie 365 Minuten, bei 98,1 Millimol 5 Minuten 20 Sekunden.

Es ist nun höchst wahrscheinlich, daß die Verschiedenheit der Teilchengröße bei der Koagulation ganz allgemein ein entscheidend wichtiger Umstand ist. Dafür sprechen folgende Erfahrungen: Bei der Koagulation von Al_2O_3-Solen hängt die schließlich erreichte Endzähigkeit in starkem Maße von der Natur und oft auch von der Konzentration des Koagulators ab, was durchaus verständlich ist, wenn man es mit Flocken verschiedener Größe und Zusammensetzung zu tun hat. Vielfach, z. B. beim As_2S_3-Sol, ist auch die Verschiedenheit im Aussehen der abgesetzten Flocken geschildert worden mit ihrer Abhängigkeit von der Art und Konzentration des Koagulators[1]).

Vielleicht hängt hiermit auch die auf S. 581 erwähnte Unregelmäßigkeit zusammen, daß sich die beim Ko.-W. adsorbierten Ionenmengen nicht immer als streng äquivalent erweisen.

Auch die oben (vgl. S. 607) entwickelte Theorie würde damit im Einklang stehen. Bei einer kleinen Koagulatorkonzentration ist die Zahl

[1]) *Freundlich*, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 155—156, (1903).

der wirksamen Zusammenstöße gering, es werden in einer gegebenen Zeit verhältnismäßig wenig Primärteilchen zum Zusammentreten Gelegenheit gehabt haben. Bei einer großen Koagulatorkonzentration sind fast alle Zusammenstöße wirksam; die Gelegenheit zur Bildung großer Flocken ist günstig. Daraus folgt natürlich auch, daß die Zahl der Teilchen, die, ohne in die großen Flocken einzutreten, als Rest verbleiben, entsprechend dem Kurvenstück *C D* (siehe Fig. 107) bei kleiner Koagulatorkonzentration groß, bei großer klein ist.

Mit der verschieden großen Absetzgeschwindigkeit verschieden großer und verschieden dichter Teilchen hängt auch die Schichtenbildung zusammen, die man so häufig an den abgesetzten Teilchen einer Suspension beobachten kann und die namentlich bei agrikulturchemischen Untersuchungen Aufmerksamkeit erregt hat[1]).

Die Geschwindigkeit der langsamen Koagulation in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der dispersen Phase.

Den Einfluß des Gehalts an disperser Phase auf die Ko.-G. festzustellen, ist keineswegs einfach[2]). Es ist im allgemeinen nicht zulässig, verschiedene Präparate von verschiedener Konzentration miteinander zu vergleichen. Denn wenn auch die Bedingungen bei der Herstellung genügend gleich gehalten worden sind, so hat man die Verhältnisse noch nicht so sicher in der Hand, daß alle Eigenschaften, etwa die mittlere Korngröße der Teilchen, ihre Verteilung auf die verschiedenen Größenklassen, der Gehalt an aktivem Elektrolyt u. a. m., trotz der verschiedenen Konzentrationen vergleichbar geblieben sind. Man hat es bisher am ehesten für statthaft gehalten, Sole zu vergleichen, die man durch Verdünnen eines konzentrierteren Sols gewonnen hatte. Aber auch dies ist nicht völlig einwandfrei. Ein Verdünnen mit dem Dispersionsmittel kann peptisierend wirken (vgl. S. 648); es ist also möglich, daß im Ausgangssol enthaltene gröbere Teilchen aufgeteilt werden. Ferner wird durch das Verdünnen die Konzentration an aktivem Elektrolyten verkleinert werden; dies kann eine stärkere Aufladung der Micellen und damit eine Erhöhung der Beständigkeit des Sols bedingen. Wenn also im folgenden wesentlich durch Verdünnen hergestellte Sole berücksichtigt werden, so geschieht dies im Bewußtsein, daß diese Bedenken vorliegen.

Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, daß es schwer hält, die Koagu-

---

[1]) Siehe z. B. *P. Ehrenberg*, Frl. *E. Hahn* u. *Nolte*, Kolloidzeitschr. **21**, 1 (1917).

[2]) Siehe hierüber vor allem *Kruyt* u. *van der Spek*, Kolloidzeitschr. **25**, 1 (1919); *Mukherjee* u. *Sen*, Journ. Chem. Soc. **115**, 461 (1919).

latorkonzentration wirklich vergleichbar zu machen. Versetzt man gleiche Mengen des Sols von verschiedenem Gehalt an disperser Phase mit gleichen Mengen einer bestimmten Elektrolytlösung, so sind die Verhältnisse nach dem Vermischen keineswegs gleich: in einem konzentrierteren Sol, das etwa doppelt so viele Teilchen enthält, wird auch eine größere Menge des wirksamen Ions adsorbiert; seine Konzentration ist nach der Flockung demgemäß kleiner als im verdünnteren Sole. Diese verschiedenen Konzentrationen in der Lösung gehören verschieden großen adsorbierten Mengen zu. Ist also — alles im vergleichbaren Maßstabe gemessen — γ die ursprüngliche Konzentration nach dem Zusatz des Elektrolyten vor der Adsorption und der Flockung, c_1 die Konzentration nach der Flockung im verdünnteren Sol, c_2 die entsprechende Konzentration im doppelt so konzentrierten Sol, und a_1 und a_2 die entsprechenden adsorbierten Mengen, so ist

$$\gamma = c_1 + a_1 \quad \text{und} \quad \gamma = c_2 + 2a_2 . \tag{1}$$

Nun bedingt die Gestalt der Adsorptionsisotherme, daß a_2 im allgemeinen nur wenig von a_1 verschieden ist. Es muß also c_2 wesentlich kleiner sein als c_1, und man müßte statt des Wertes γ einen größeren γ' nehmen, um die gleichen Konzentrationsbedingungen zu erzielen. Es muß also der Ko.-W. mit wachsender Konzentration des Sols ansteigen. Dies ist in der Tat bei der Flockung des As_2S_3-Sols durch zwei- und dreiwertige Kationen der Fall (siehe Fig. 110). In dieser Figur sind die Konzentrationen des Sols als Abszissen aufgetragen; als Ordinaten die Verhältnisse β der Ko.-W. zueinander, und zwar ist der bei dem größten Kolloidgehalt gefundene Wert als Einheit genommen.

Für das einwertige K'-Ion trifft diese Beziehung nicht zu, es ist sogar eine geringe Abnahme der Ko.-W. mit wachsender Konzentration des Sols vorhanden. Aber auch dies ist verständlich. Bei den einwertigen Kationen sind die Ko.-W. sehr viel größer (siehe Tab. 112, S. 576). Die adsorbierten Mengen bleiben aber von der gleichen Größenordnung wie bei den mehrwertigen Kationen. Sie sind also klein und können neben der Konzentration in der Lösung vernachlässigt werden[1]). Aus Gleichung (1) wird also

$$\gamma = c_1 = c_2 ,$$

der Ko.-W. sollte demnach unabhängig von der Konzentration des Sols sein.

[1]) Versuche von *Gann* (loc. cit., S. 571) an Al_2O_3-Solen ergaben unmittelbar, daß der positiven Ladung dieses Sols entsprechend bei einem einwertigen Anion, wie dem Cl'-Ion, die adsorbierte Menge einen sehr kleinen, analytisch nicht feststellbaren Bruchteil des Ko.-W. ausmacht.

Dies ist aber, wie Fig. 110 zeigt, für $K^{\cdot}$-Ionen nur angenähert der Fall. Ein Sinken der Ko.-W. mit steigender Konzentration ist unverkennbar. Nun ist zu berücksichtigen, daß der Ko.-W. eine Konzentration bedeutet, die einen innerhalb einer gewissen Zeit erfolgenden Umsatz bedingt. Nimmt man an, daß auch für die langsame Koagulation eine ähnliche Beziehung gilt wie für die schnelle (vgl. S. 595), so sollte die für einen bestimmten Umsatz erforderliche Zeit um so größer sein, je kleiner der Anfangsgehalt des Sols ist. Um in einer gewissen Zeit denselben Umsatz zu erzielen wie bei einem konzentrierten Sol, müßte man also bei einem verdünnteren

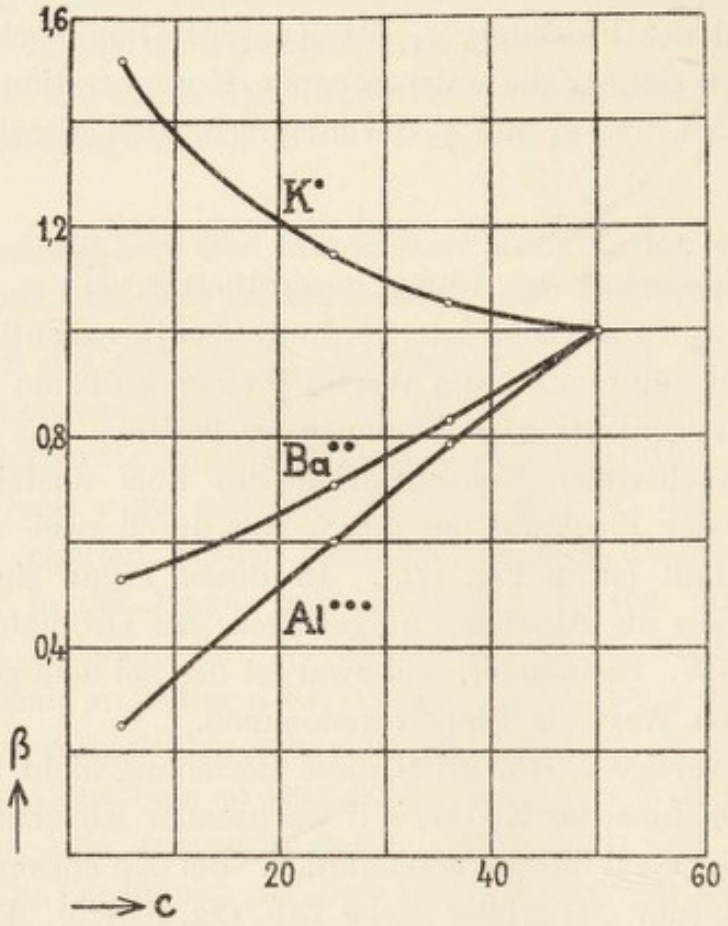


Fig. 110. Abhängigkeit der Koagulation vom Gehalt an disperser Phase.

eine größere Koagulatorkonzentration verwenden, d. h. der Ko.-W. wüchse mit sinkender Konzentration des Sols, wie man es bei den schwach flockenden Ionen, dem $K^{\cdot}$-Ion z. B., beobachtet. Anders ausgedrückt: Es macht sich bei verdünnten Solen der Umstand geltend, daß in einem solchen Sol der größere mittlere Teilchenabstand ein selteneres Zusammentreten zu größeren Flocken bedingt. In dieser Weise erklären *Kruyt* und *van der Spek*[1]) wie *Mukherjee* und *Sen*[2]) die Abnahme der Ko.-W. mit steigen-

[1]) Loc. cit. S. 614.
[2]) Loc. cit. S. 614.

der Konzentration des Sols. Bei den stärker flockenden Ionen ist dieser Einfluß auch vorhanden, nur daß der oben besprochene, durch die Adsorption bedingte Umstand, der im entgegengesetzten Sinne wirkt, vielfach überwiegt. Aber nicht allgemein. Bei Solen, die an und für sich verdünnt sind und deren Teilchen nur schwach adsorbieren, kann auch bei stark adsorbierbaren und mehrwertigen Ionen die Vergrößerung des Teilchenabstandes an Einfluß so sehr vorherrschen, daß die Beständigkeit des Sols mit steigender Verdünnung wächst. Dies fanden *Mukherjee* und *Sen* bei *HgS*- und *CuS*-Solen.

Genau die gleichen Schwierigkeiten wie bei der Bestimmung des Ko.-W. machen sich geltend, wenn man die Abhängigkeit des gesamten zeitlichen Verlaufs der langsamen Koagulation von der Konzentration des Sols feststellen will. Man hat die gerade schon erwähnte Schwierigkeit, daß man nicht ohne weiteres vergleichbare Elektrolytkonzentrationen in den verschieden konzentrierten Solen erreicht. Am ehesten glückt der Vergleich wieder bei den schwach adsorbierbaren anorganischen Salzen mit einwertigem Anion und Kation, bei denen die einen meßbar raschen Koagulationsverlauf hervorrufende Konzentration so groß ist, die adsorbierte Menge im Verhältnis dazu so klein, daß die Konzentration in der Lösung nach der Adsorption als unverändert angesehen werden darf. Die Versuchsreihen *Ganns*[1]) lassen sich zur Beurteilung der Beziehung zwischen Ko.-G. und Solgehalt nur mit großer Vorsicht heranziehen, da ja die Zähigkeitszunahme kein reines Bild der Koagulationszunahme gibt. Aus seinen Messungen scheint hervorzugehen, daß die Konstante $\varkappa$ — aus der autokatalytischen Formel berechnet (siehe S. 598) — etwas mit wachsender Solkonzentration ansteigt. Es würde dies im Einklang mit der Forderung der *Smoluchowskischen* Theorie stehen, nach der bei einem konzentrierteren Sol der gleiche Umsatz eine kürzere Zeit erfordert. Der Größenordnung nach scheint diese Zunahme des $\varkappa$ mit der Solkonzentration mit der übereinzustimmen, die man auf Grund der Versuche von *Kruyt* und *van der Spek* für die Abnahme der Ko.-W. mit wachsendem Solgehalt erwarten würde.

In den bisherigen Betrachtungen muß man, wie gesagt, streng genommen noch mit der Möglichkeit rechnen, daß das Verdünnen der Sole an sich ihre Beständigkeit ändert. Es ist ja denkbar, daß sie erhöht wird, weil die Verringerung der Konzentration aktiver Elektrolyte die Aufladung der Micelle steigert. Dies würde gleichfalls einen größeren Ko.-W. bei kleinerer Solkonzentration bedingen.

---

[1]) Loc. cit., S. 571.

Aus den Versuchen von *Gann* schien hervorzugehen, daß die Ko.-G.-Kurven für gleiche Koagulatorkonzentrationen (*KCl* als Koagulator), aber verschiedene Konzentrationen des Sols nicht affin sind; wohl einigermaßen bei kleinen Konzentrationen (bis etwa 1,3 g Al_2O_3 i. L. in den obenerwähnten Versuchen), nicht aber bei größeren, bei denen sich der Wendepunkt der autokatalytischen Kurve zu verwischen und dem Anfangspunkt der Kurve zu nähern schien. *v. Smoluchowski*[1]) machte aber darauf aufmerksam, wie dies nur daher rührt, daß — wie oben (S. 571) erwähnt — die Zähigkeitszunahme bei den konzentrierteren Solen dem Gehalt an koagulierten Teilchen nicht proportional ist. Zieht man dies in geeigneter Weise in Rechnung, so lassen sich, relativ gerechnet, die Kurven der zeitlichen Zähigkeitszunahme für Sole verschiedenen Gehalts völlig zur Deckung bringen. Die Kurve, die man so erhält, behält ihre S-förmige Gestalt, was aber von *Smoluchowski* auf die Veränderung des wirksamen Volums der Teilchen und auf den Einfluß dieser Veränderung auf die Zähigkeit des Soles (vgl. S. 603) zurückgeführt wurde.

Eindeutiger als bei der Koagulation der Sole läßt sich die Abhängigkeit der Ko.-G. von der Teilchenzahl bei der Sedimentation grober Suspensionen feststellen. Hier ist namentlich die Gefahr geringer, daß durch Verdünnen eine weitere Verkleinerung der Primärteilchen stattfindet. Benutzt man ferner bei einer negativen Suspension ein einwertiges Kation als Koagulator, so sind auch die Adsorptionsbedingungen ziemlich konstant. *Odén*[2]) fand, daß sich bei Kaolinsuspensionen verschiedenen Gehalts die bei gleicher Koagulatorkonzentration entstehenden Flocken in ihrer Größe sehr wenig unterschieden. Die Aggregationszeit (vgl. S. 606) ist hier also eine richtige spezifische Koagulationszeit, auf die sich Gleichung (7) auf S. 595 anwenden läßt. Es sollte also das Produkt aus Aggregationszeit τ und Teilchenzahl ν_0 konstant sein. Dies ist tatsächlich der Fall, wie die nachfolgende Tabelle zeigt. Die Konzentration des Koagulators K_2SO_4 betrug 100 Millimol.

Ausgedehnte Versuchsreihen darüber, welchen Einfluß die Größe der Teilchen auf die Ko.-G. ausübt, liegen bei den hydrophoberen Solen noch nicht vor. Wahrscheinlich ist er ähnlich, wie man ihm später (vgl. S. 854) beim *Odénschen* Schwefelsol begegnen wird.

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf Sole mit praktisch kugeligen Teilchen. Wieweit bleiben sie gültig, wenn die Teilchen eine

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 158 (1917).
[2]) Loc. cit. S. 605.

Tabelle 122.

Abhängigkeit der Aggregationszeit von der Teilchenzahl bei der Sedimentation von Kaolinsuspensionen.

Kaolingehalt g i. L	Teilchenzahl ν_0 in ccm	Aggregationszeit τ in Minuten	$\tau \cdot \nu_0 \cdot 10^{-12}$
0,26	$4{,}4 \cdot 10^9$	119	31,4
0,39	$6{,}625 \cdot 10^9$	84	33,5
0,78	$13{,}25 \cdot 10^9$	37	29,5
1,02	$17{,}65 \cdot 10^9$	29	30,8
1,53	$26{,}5 \cdot 10^9$	20	32,0
2,04	$35{,}3 \cdot 10^9$	15	31,7
3,06	$53 \cdot 10^9$	11	35,0

ausgesprochen andere Gestalt haben? Die Ko.-W. des Vanadinpentoxydsols, dessen Teilchen ja stäbchenförmig sind (vgl. S. 553), folgen durchaus Gesetzmäßigkeiten, wie sie sonst bei Solen mit kugeligen Teilchen gefunden wurden[1]). Allerdings sind die Ko.-W. für die einwertigen Kationen sehr verschieden, die lyotrope Folge macht sich weit stärker geltend als sonst, und zwar hat $Li^{\cdot}$-Ion den größten, $Rb^{\cdot}$-Ion den kleinsten Ko.-W. Dies hängt aber nicht mit der Gestalt der Teilchen zusammen, sondern wohl sicher mit der starken Hydratation der Micellen, dem Umstand also, daß sich dieses Sol den hydrophilen nähert (siehe S. 585). Man findet die gleiche starke Abhängigkeit von der lyotropen Folge der Kationen beim Mo_2O_5-Sol, dessen Teilchen nicht stäbchenförmig sind, das aber gleichfalls den hydrophilen Solen nahesteht[2]).

Sicher wird sich aber die Form der Teilchen in den Zahlenkoeffizienten geltend machen, die man in der Theorie der Ko.-G. *Smoluchowskis* (vgl. S. 593) zu berücksichtigen hat; denn die Diffusion der Teilchen wird durch die Gestalt beeinflußt und dadurch auch die Bedingungen für das Zusammentreten von Einzel- und Mehrfachteilchen.

Dann wird sich wohl auch ein Einfluß der Teilchengestalt bei der auf S. 600 betrachteten Erscheinung äußern, daß das Rühren das Flocken so stark begünstigt, wenn die Teilchen groß genug sind. Dieser Einfluß des Rührens wird vermutlich bei stäbchenförmigen Teilchen viel geringer sein als bei kugelförmigen, denn da sich die Teilchen beim Rühren mit ihrer

---

[1]) *Freundlich* u. *Leonhardt*, Kolloidchem. Beihefte **7**, 187 (1915).

[2]) *Freundlich* u. *Leonhardt*, Kolloidchem. Beihefte. **7**, 172 (1915); siehe auch die Bemerkung, daß es sich um ein Mo_2O_5-, nicht um ein MoO_2-Sol handelt [Kolloidzeitschr. **17**, 112 (1915)].

Achse in die Stromrichtung stellen, so bieten sie nur ihre schmalsten Flächen dem Zusammenstoß dar. Darauf beruht es wahrscheinlich, daß die Teilchen von Vanadinpentoxydsolen, selbst wenn sie recht groß sind, so geringe Neigung haben, sich abzusetzen.

Andere Auffassung der Koagulation.

Es sind in der vorangehenden Darstellung die Koagulationsvorgänge absichtlich etwas vereinfacht dargestellt worden, um durch ein schärfer gezeichnetes Bild die Angriffspunkte für weitere Versuche deutlich hervortreten zu lassen. In verschiedenen Fällen wurde schon bemerkt, daß Tatsachen bekannt sind, die sich nicht ohne weiteres mit der geschilderten Auffassung in Einklang bringen lassen. Einmal, daß z. B. bei der Koagulation von As_2S_3-Sol durch KCl die Flockung bei einem ζ-Wert vor sich geht, der viel höher ist, als der bei höherwertigen Kationen erforderliche (vgl. S. 574). Merkwürdig ist auch die stark ausgesprochene lyotrope Folge der Alkalimetallkationen bei der Koagulation stark hydratisierter negativer Hydroxydsole (vgl. S. 585). Dort ließ sich sehr wahrscheinlich machen, daß die Hydratation der Micellen daran schuld ist; die wasserarmen Micellen des *Weimarnschen* Schwefelsols zeigten dies Verhalten nicht, die wasserreichen des *Odénschen* Schwefelsols zeigten es stark. Weitere auffallende Beispiele eines bisher noch nicht berücksichtigten Einflusses der Hydratation finden sich später (vgl. S. 634) bei der Koagulation durch Elektrolytgemische. Wie gleichfalls schon früher hervorgehoben wurde, hat man es hier wohl mit einer in der bisher entwickelten Theorie noch nicht beachteten Wirkung der Hydratation von Micellen und Koagulatoren auf die Beständigkeit der Sole zu tun. Es sind dies also die gleichen Umstände, die die Löslichkeit wahrhaft gelöster Stoffe bedingen. Danach würden die vorangehenden Betrachtungen wesentlich für möglichst streng hydrophobe Sole einigermaßen streng gelten, also für Ölemulsionen, für Sole der Metalle, des S_λ-Schwefels u. a., viel weniger bei den hydrophileren Hydroxydsolen; die Sulfidsole stehen dazwischen.

Pauli und *Matula*[1]) und früher schon, wenn auch in etwas anderer Weise, *J. Duclaux*[2]) u. a. neigen nun dazu, die Beständigkeit der Sole wesentlich vom Standpunkt der Löslichkeit aus zu betrachten, die Koagulation also als Ausscheidung eines schwer löslichen Elektrolyten — wobei die Micellen einfach als große Kolloidionen anzusehen sind.

[1]) Kolloidzeitschr. **21**, 49 (1917); *Pauli*, ebendort **26**, 20 (1920).
[2]) Journ. d. chim. phys. **5**, 29 (1907), **7**, 405 (1909).

Diese Auffassung soll allenfalls durch gewisse Besonderheiten von Kolloidionen zu berichtigen sein. Sie betrachten demgemäß im Fe_2O_3-Sol den Teil des Chlors, der sich potentiometrisch nicht als Cl'-Ion nachweisen läßt, als nichtdissoziiert, verwerfen also die oben nach *Maffia* (vgl. S. 509) dargestellte Auffassung einer Adsorption des Cl'-Ions. Sie glauben Gründe anführen zu können, die für die Dissoziationstheorie beweisend sind, so z. B., daß der Zusatz einer Elektrolytlösung, die an Cl'-Ionen ebenso konzentriert ist, in einem Fe_2O_3-Sol keine Verschiebung in der Cl'-Ionkonzentration des Sols bedingt; ferner, daß unter Umständen auch Kationen eines zugesetzten Elektrolyten an Konzentration abnehmen, was sie auf eine Zurückdrängung der Dissoziation durch das dissoziierte Ferrisalz des Sols zurückführen. Beide Gründe halten aber nicht Stich. Denn, wenn das Cl'-Ion im Fe_2O_3-Sol in einem Adsorptionsgleichgewicht steht, so muß natürlich das Gleichgewicht erhalten bleiben, wenn die Cl'-Ionkonzentration unverändert bleibt. Und daß die in der intermicellaren Flüssigkeit enthaltenen Anionen so frei sind, daß sie imstande sind, bei einem zugesetzten Salz mit gleichem Anion dessen Dissoziation zurückzudrängen, entspricht durchaus der allgemeinen Auffassung der im Sol herrschenden Gleichgewichte. Übrigens betonen auch *Pauli* und *Matula*, daß sich das Verhalten der Sole bezüglich der Leitfähigkeit nicht einfach vom Standpunkt der Dissoziationstheorie deuten läßt.

Ich möchte mit *Zsigmondy*[1]) bezweifeln, ob man Ursache hat, dies Dissoziationsgleichgewicht eines Salzes mit hochkomplexen Kationen, wie es *Pauli* und *Matula* in einem Fe_2O_3-Sol sehen, von dem Adsorptionsgleichgewicht eines Salzes an einer Micelle einschneidend zu unterscheiden. Man hat es mit einem verhältnismäßig großen Molekülkomplex zu tun, an den andere Atome, Moleküle oder Ionen durch einen Teil der Valenzkraft gebunden sind, während der Rest dieser Kräfte dazu dient, den unveränderten Bau des Komplexes aufrecht zu erhalten (vgl. S. 319). Nur insofern, als die Hydratation bei der Bildung von Lösungsmolekülen, also bei der wahren Löslichkeit, wichtig ist, nur insofern diese auch bei dem Gleichgewicht der Micellen von Einfluß ist, hat man diesen Umstand in weiterem Maße mit zu berücksichtigen, als es in der oben auf S. 573 entwickelten Theorie der Koagulation geschehen ist.

Übrigens ist auch folgendes nicht zu vergessen: Die Theorie der Dissoziation, namentlich die der organischen Elektrolyte, ist heute keineswegs eine, auf der man als auf einer völlig eindeutigen, unzweifelhaft richtigen aufbauen darf (vgl. S. 68). Ich möchte im Gegenteil vermuten,

[1]) Kolloidzeitschr. **26**, 67 (1920).

daß man im Laufe der Zeit zuverlässigere Grundlagen für diese Theorie gewinnen wird, auf kinetischen Betrachtungen fußend, wie sie jetzt bereits in der Theorie der Koagulation, z. B. der *Zsigmondy-Smoluchowskischen* Auffassung der raschen Koagulation, mit Erfolg angewandt werden.

Die Vergröberung der koagulierten Flocken. Der Adsorptionsrückgang.

Der oben (vgl. S. 612) erörterte Umstand, daß die Flocken je nach der Art und Konzentration des Koagulators verschiedene Zusammensetzung haben, tritt auch deutlich in folgender Tatsache zutage: Die abgesetzten Flocken befinden sich nicht in einem Gleichgewichtszustand, sondern unterliegen im Laufe der Zeit weiteren Veränderungen, die von der Konzentration des Koagulators abhängen. Dies läßt sich allein schon am Aussehen erkennen, namentlich bei den Sulfid- und Hydroxydsolen. Während die Flocken zuerst schwammig oder gallertig sind und eine mehrere Zentimeter hohe Schicht in einem zylindrischen Glase ausmachen, sind sie nach Stunden oder Tagen körnig und sandig geworden und bedecken als eine nur wenige Millimeter dicke Schicht den Boden des Gefäßes. Die an einem *Hg S*-Sol gewonnenen mikrophotographischen Aufnahmen (siehe Fig. 111 *a*, *b* und *c* auf Tafel III) zeigen diese Veränderung der Flocken deutlich.

Den zeitlichen Verlauf dieses Vergröberungsvorganges unmittelbar zu messen, würde große Schwierigkeiten machen; man wüßte nicht, welche Eigenschaft der Flocken als Merkmal der zeitlichen Veränderung zu wählen wäre. Unter bestimmten, noch nicht näher aufgeklärten Umständen geht parallel mit dieser Vergröberung ein anderer Vorgang vor sich, der sich besser verfolgen läßt. Hat man z. B. das *Hg S*-Sol — an dem die Erscheinung vor allem untersucht worden ist[1]) — mit einem Farbstoff, wie Neufuchsin, koaguliert, so kann es sehr wohl sein, daß zunächst das Farbstoffkation so gut wie völlig von den Flocken adsorbiert worden ist, so daß die Flüssigkeit über den Flocken farblos erscheint. Während sich die Flocken nun vergröbern, färbt sich die Flüssigkeit röter und röter, wohl weil die Flocken ihre Grenzfläche verkleinern und deshalb adsorbierten Farbstoff abgeben. Diese Erscheinung wird daher als Adsorptionsrückgang bezeichnet.

[1]) *Freundlich* u. *Schucht*, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 660 (1913); *Freundlich* u. *Hase*, ebendort **89**, 417 (1915); als weitere Beispiele seien erwähnt das Verhalten eines aus einem CeO_2-sol ausgeschiedenen Gels [*Fernau* u. *Pauli*, Biochem. Zeitschr. **70**, 428 (1915)] und das von Silber, das aus einem *Ag*-Sol koaguliert wurde [*Zsigmondy*, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1917, S. 35].

Tafel III

Fig. 111a

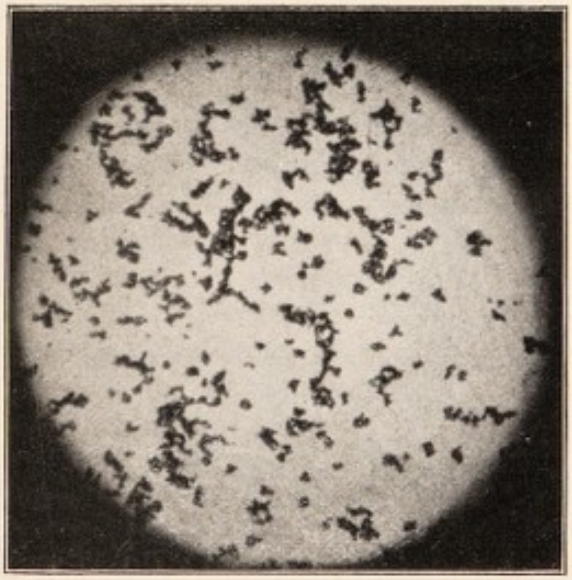


Fig. 111b

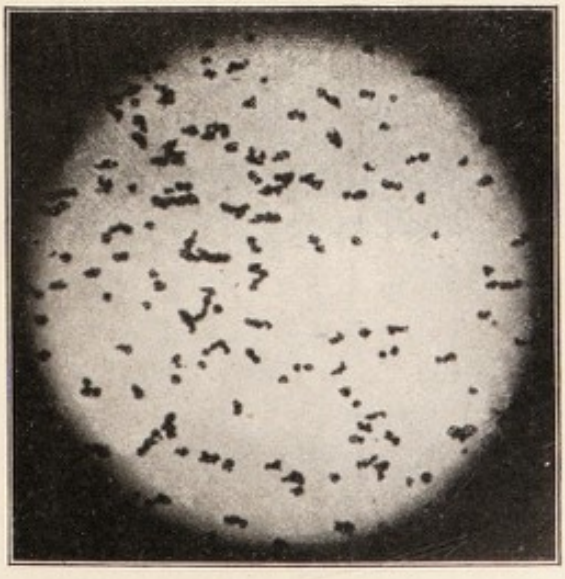


Fig. 111c

Daß diese Rückfärbung der Flüssigkeit ursächlich mit der Veränderung der koagulierten Teilchen verknüpft ist, ging besonders deutlich aus Versuchen mit einem Schwefelsol hervor[1]), die hier besprochen werden müssen, obwohl dieses Sol im allgemeinen später bei den lyophilen Solen betrachtet werden soll. Man kann es gleichfalls durch Neufuchsin so koagulieren, daß die überstehende Flüssigkeit fast ungefärbt ist. Die koagulierten Schwefelflocken sammeln sich beim Schütteln oder Zentrifugieren am Boden des Gefäßes in der Form einiger zäher Kugeln oder eines Kuchens, die vom adsorbierten Farbstoff rot gefärbt sind. Läßt man diese Kugeln am Boden des Gefäßes ruhig liegen, so kann man bald eine stark gefärbte Flüssigkeitszone erkennen, die sie zu umgeben beginnt. Ist der Adsorptionsrückgang einige Zeit vor sich gegangen, so werden die Schwefelkugeln weniger zäh, ihre Teile backen nicht mehr so gut zusammen, und schließlich zerfallen sie in einen Haufen von Flocken, die sich aber merklich von den ursprünglichen, unmittelbar bei der Koagulation erhaltenen Flocken unterscheiden: Sie sind unverkennbar viel kantiger, schärfer begrenzt, anscheinend kristallinisch. Während sich die ursprünglichen Flocken beim Zentrifugieren infolge ihrer Klebrigkeit am Boden des Gefäßes zu einem zusammenbackenden Kuchen vereinigen, sind die aus dem Zerfall des Kuchens entstandenen äußerst fein, sie haften nicht aneinander und selbst nach dem Zentrifugieren ist es schwer, eine klare Lösung abzugießen, weil die Flocken zum Teil obenauf schwimmen. Während dieser Umwandlung wird die Farbe der Flüssigkeit immer tiefer.

Man kann den zeitlichen Verlauf des Adsorptionsrückganges und damit der Flockenvergröberung verfolgen, indem man unter gleichmäßigem Rühren von Zeit zu Zeit in Proben der von den Flocken befreiten Flüssigkeit kolorimetrisch den Farbstoffgehalt bestimmt. Soweit die schwierigen Versuche gediehen sind, scheint es festzustehen, daß die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges eine schlagende Ähnlichkeit mit der Geschwindigkeit der langsamen Koagulation hat. — Es bleibt natürlich wieder dahingestellt, wieweit der hierbei beobachtete zeitliche Verlauf wirklich der eigentlichen Koagulation zuzuschreiben ist. — In Fig. 112 sind als Abszissen die Zeiten in Minuten, als Ordinaten die Farbstoffkonzentrationen in der Flüssigkeit aufgetragen, und zwar handelt es sich um *Hg S*-Sole, die mit Auramin geflockt worden waren.

Zunächst auch hier ein ausgeprägt autokatalytischer Verlauf. Die Geschwindigkeit steigt überaus stark mit der Koagulatorkonzentration. Man kann diese auch hier verändern, weil eine untere Koagulationszone

---

[1]) *Freundlich* u. *Hase*, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 430 u. folg. (1915).

besteht (vgl. S. 588), innerhalb der man verschiedene Koagulatorkonzentrationen nehmen kann. Beliebig vergrößern läßt sich die Koagulatorkonzentration nicht, da alle diese Farbstoffe bei der Flockung eine unregelmäßige Reihe zeigen, bei größeren Koagulatorkonzentrationen werden die Micellen umgeladen, und das Sol wird wieder beständig. Den ungeheuren Anstieg der Geschwindigkeit mit der Koagulatorkonzentration erkennt man aus Fig. 112. Er läßt sich wie bei der Ko.-G. (vgl. S. 607), ganz gut durch eine Gleichung

$$\varkappa = \text{const } a^p$$

wiedergeben, wo $\varkappa$ die Geschwindigkeitskonstante des Adsorptionsrückganges, a die von den Flocken adsorbierte Menge ist und der Exponent p Werte zwischen 2 und 7 hat. Nach den Erfahrungen bei der Ko. G. wird

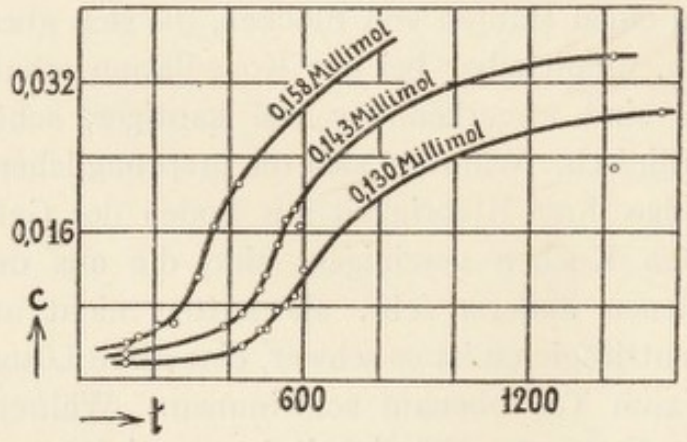


Fig. 112. Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs bei verschiedenen Koagulatorkonzentrationen.

man dieser Formel keinen theoretischen Wert beilegen, hier um so weniger, als bei großen adsorbierten Mengen der Adsorptionsrückgang bedeutungslos wird, weil es ja wegen der unregelmäßigen Reihe zu keiner Koagulation kommt. Wohl aber wird die Ähnlichkeit der beiden Erscheinungen durch die Gültigkeit so ähnlicher Formeln gekennzeichnet.

Die für verschiedene Koagulatorkonzentrationen gefundenen Geschwindigkeitskurven sind wiederum wie bei der Ko. G. einander affin. Man kann also, auch wenn man den gesamten zeitlichen Verlauf nicht durch eine Formel ausdrückt, die Geschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Koagulatorkonzentration durch Zahlenwerte wiedergeben (siehe S. 606).

Dies Verhalten koagulierter Flocken bei der Vergröberung läßt sich ähnlich erklären wie das Verhalten bei der langsamen Koagulation. Die Flocken, wie sie sich nach der Koagulation unter dem Einfluß der Schwere absetzen, sind nicht ungeladen, denn die Flockung erfolgt ja schon unter-

halb der ersten kritischen Ladung, aber noch oberhalb der zweiten. Es ist auch, wie *Zsigmondy*[1]) mit Recht bemerkt, nicht notwendig, daß die Einzelteilchen in diesen frisch koagulierten Flocken unmittelbar aneinander haften müßten; sie können sehr wohl noch durch ultramikroskopische Flüssigkeitshäute getrennt sein. Die noch vorhandene Ladung und diese Flüssigkeitshäutchen sind für die weitere Vergröberung der Flocken maßgebend. In ihrem lockeren Verband werden die Einzelteilchen noch immer schwingende Molekularbewegungen ausführen. Man kann dies unter dem Ultramikroskop sehen, wenn sich bei der Flockung mehrere Teilchen zu einer Gruppe vereinigt haben. Auch jetzt wird die vorhandene Ladung eine Abstoßung bedingen, die um so größer ist, je größer diese Ladung, und nur die Teilchen, die bei ihren Schwingungen mit einer gewissen kritischen Wucht zusammenstoßen, werden sich unmittelbar berühren, inniger vereinigen und verschmelzen. Die Geschwindigkeit des Vergröberns und damit des Adsorptionsrückganges wird der Zahl dieser genügend bewegten Teilchen proportional sein. Die erforderliche kritische Wucht ist um so kleiner, je geringer die Ladung, je größer die Koagulatorkonzentration ist — vorausgesetzt, daß noch keine Umladung jenseits des isoelektrischen Punktes stattgefunden hat. Je größer die Koagulatorkonzentration ist, und je kleiner damit die Ladung, um so größer auch die Zahl der Teilchen, die die nötige Wucht haben, um so größer also auch die Geschwindigkeit des Vergröberns und des Adsorptionsrückganges.

Diese Theorie vernachlässigt, vielleicht zu Unrecht, den Umstand, daß die Flocken bei verschiedener Koagulatorkonzentration wahrscheinlich eine verschieden große Anzahl von Primärteilchen enthalten.

Weitere Erscheinungen, die mit der Vergröberung von Flocken zusammenhängen.

Damit ist der Kreis dieser Erscheinungen noch nicht erschöpft. Auch die zeitlichen Vorgänge, die zur Bildung der Kolloidteilchen gewöhnlicher Größe führen, scheinen ein ähnliches Gepräge zu tragen. Wenn zwei gelöste Stoffe unter Bildung einer schwerlöslichen Abscheidung reagieren, so sind natürlich Teilchen von der Größe gewöhnlicher Kolloidteilchen nicht das erste Erzeugnis, das entsteht; im ersten Augenblick sind sicher einzelne Moleküle des sich bildenden Stoffes vorhanden oder sehr bald auch feine Teilchen, die aus wenigen Molekülen bestehen. Man hat allerdings unmittelbar das Vergröbern dieser feinsten Teilchen zu

[1]) Nachr. d. K. Götting. Gesellsch. d. Wissensch. 1917, S. 33.

gewöhnlichen Kolloidteilchen nicht messen können, aber wiederum scheint ein Adsorptionsrückgang sein Auftreten und seinen Verlauf zu verraten. Wenigstens deutet *C. L. Wagner*[1]) die von *Goodwin*[2]) zuerst untersuchte sogenannte langsame Hydrolyse des Eisenchlorids in dieser Weise. Eisenchlorid und verwandte Salze scheinen in sehr verdünnter wäßriger Lösung langsam zu hydrolysieren, wie aus der allmählichen Zunahme der Leitfähigkeit hervorgeht. Nun ist eine so langsame Hydrolyse nach anderen Erfahrungen unwahrscheinlich. *C. L. Wagner* glaubt deshalb, daß die Hydrolyse selbst rasch beendet ist, daß aber die gebildete Salzsäure zunächst an den frischen Fe_2O_3-Teilchen adsorbiert bleibt und allmählich abgegeben wird, während sich die Teilchen vergröbern. Es steht im Einklang mit dieser Auffassung, daß der Verlauf autokatalytisch ist, wie beim Adsorptionsrückgang, und daß Anionen — wie SO_4-Ion —, die in kleiner Konzentration stark flocken, diese »Hydrolyse« beschleunigen.

Auch die langsame Hydrolyse des Kaliumruthenochlorids[3]) folgt ganz ähnlichen Regeln wie die des Eisenchlorids und dürfte in entsprechender Weise als Adsorptionsrückgang zu deuten sein[4]).

Anscheinend verlaufen also alle Vorgänge, bei denen sich Kolloidteilchen vergröbern, nach den gleichen oder doch recht ähnlichen Gesetzen:

1. die Bildung gewöhnlicher Kolloidteilchen aus den äußerst feinen Teilchen, die unmittelbar infolge der chemischen Bildungsreaktion entstehen (langsame Hydrolyse);
2. die gewöhnliche langsame Koagulation der Kolloidteilchen bis zur Bildung der frisch koagulierten Flocken;
3. die Vergröberung der koagulierten Flocken.

Diese Tatsachen führen unwillkürlich auf den Gedanken, daß in einem Sol die Flockung nicht notwendig glatt weiterschreitet, wenn sie einmal begonnen hat, sondern daß sich sehr verschiedene stationäre Zustände längere Zeit halten können. Es ist wohl nicht angängig, diese Zustände als Gleichgewichte zu bezeichnen, da, wie bemerkt (siehe S. 569), man unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen bisher sicher nur selten Sole in der Gleichgewichtsverteilung ihrer Micellen untersucht hat.

Es seien einige Beispiele dieser Art angeführt: *Linder* und *Picton*[5]) beschreiben den Fall eines As_2S_3-Sols, das ursprünglich so kleine Teilchen enthielt, daß sie durch eine Tonzelle gingen. Nach dem Zusatz von

---

[1]) Wien. Monatshefte **34**, 95 (1913).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 1 (1896); Phys. Rev. **11**, 193 (1900).
[3]) *Lind* u. *Bliss*, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 868 (1909).
[4]) *Freundlich* u. *Hase*, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 457 (1915).
[5]) Journ. Chem. Soc. **67**, 73 (1895).

wenigen Tropfen einer verdünnten *NaCl*-Lösung war die Beständigkeit äußerlich unverändert, aber die Teilchen gingen nicht mehr durch das Filter, sie waren anscheinend vergrößert worden.

Dann gehört das Altern der Sole hierher. Viele Sole zeigen gleich nach ihrer Herstellung mannigfache, verhältnismäßig rasche Veränderungen ihrer Eigenschaften, während sich nach einiger Zeit ein weniger veränderlicher, stationärer Zustand einstellt. So nimmt nach *R. O. Herzog*[1]) die Zähigkeit eines As_2S_3-Sols in den ersten Wochen merklich ab. Da es nach den Versuchen von *Woudstra* (vgl. S. 603) wahrscheinlich ist, daß diese Zähigkeitsabnahme mit einer Vergröberung der Teilchen Hand in Hand geht, so hätte man auch hier möglicherweise, wie im oben erörterten Fall der langsamen Hydrolyse des Eisenchlorids, eine Vergröberung der zuerst entstandenen Teilchen. In anderen Fällen äußert sich ein solches Altern in einer Veränderung der Teilchenladung oder, was aus dieser folgt, in einer Veränderung des Ko. W. So beschreibt *Powis*[2]) eine zeitliche Abnahme der kataphoretisch gemessenen Ladung von Tröpfchen einer Ölemulsion, die auffallenderweise besonders deutlich ist, wenn eine langsame Flockung mit kleinen Elektrolytkonzentrationen eingesetzt hat, d. h. es tritt nach dem Elektrolytzusatz erst eine rasche, in ihrem zeitlichen Verlauf nicht bestimmbare Abnahme der Ladung ein, an die sich eine verhältnismäßig langsam verlaufende weitere anschließt. Bei einem As_2S_3-Sol, dem *KCl* zugesetzt worden war, konnte *Powis*[3]) eine derartige zeitliche Veränderung der Ladung nicht feststellen. *Freundlich* und *Schucht*[4]) erwähnen eine merkliche zeitliche Abnahme des Ko. W. von As_2S_3-Solen bei der Flockung mit $Al_2(SO_4)_3$, und *Gann*[5]) bemerkt, daß die Ko. G. eines Al_2O_3-Soles unter dem Einfluß von Elektrolyten wie NH_4Cl in den ersten Tagen nach der Herstellung deutlich um einige Prozent zunimmt, während sie nach einigen Wochen auf die Dauer vieler Monate so gut wie unverändert bleibt. Nach *Bredig* und *Ikeda*[6]) ändert sich die katalytische Wirksamkeit eines Platinsols in den ersten Tagen nach seiner Herstellung, bleibt aber dann wochenlang von der gleichen Größe.

Eine Erklärung für diese Vorgänge ist zurzeit nicht leicht. Vielleicht ist eine allgemeine Erklärung auch gar nicht richtig, sondern je nach der chemischen Natur der Micelle ist jeweils eine andere stichhaltig. Man könnte

[1]) Kolloidzeitschr. **8**, 210 (1911).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 179 (1915).
[3]) Journ. Chem. Soc. **109**, 734 (1916).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 566 (1912).
[5]) Kolloidchem. Beihefte **8**, 84—85 (1916).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 2 (1901).

daran denken, daß durch Koagulatorkonzentrationen, die so klein sind, daß die Entladung nicht bis zum ersten kritischen Potential gelangt, dennoch die Flocken vergrößert werden; nur werden sie nicht so groß, daß sie sich absetzen. Es wäre dies nur eine weitere Folgerung aus der oben (vgl. S. 612) bei den groben Suspensionen geschilderten Erscheinung, daß die Zahl der in den Flocken enthaltenen Primärteilchen mit sinkender Koagulatorkonzentration stark abnimmt. Das erste kritische Potential wäre dann dadurch gekennzeichnet, daß dort grobe, sich absetzende Flocken erzeugt werden. Es würde sich weiter das anfängliche Altern daraus erklären, daß die frisch entstandenen Micellen nicht im Gleichgewicht mit den in der Flüssigkeit enthaltenen Elektrolyten stehen, und daß die Einstellung dieses Gleichgewichts in einer gewissen Aneinanderlagerung von Primärteilchen zu größeren, wenn auch noch immer sehr kleinen Flocken besteht. Der Versuch von *Linder* und *Picton* (vgl. S. 626) wäre danach gleichfalls ohne weiteres verständlich. Der geringe *NaCl*-Zusatz bedingt die Entstehung etwas größerer Aggregate, die noch klein genug sind, um dank ihrer lebhaften *Brownschen* Bewegung ein beständiges Sol zu geben, aber schon zu groß, um durch eine Tonzelle hindurchzugehen. Natürlich läßt sich von vornherein auch nicht die andere Möglichkeit ausschließen, daß Stoffe, die im Laufe der Zeit im Sol entstehen — beim As_2S_3-Sol etwa H_2S und As_2O_3 —, peptisierend auf die Flocken wirken und einer etwa eingeleiteten Flockung entgegenarbeiten.

Es fehlt übrigens noch durchaus an einer Untersuchung der Ladung frisch hergestellter und sich allmählich einem stationären Zustand nähernder Sole. Man weiß nicht, ob die Micellen eines solchen im stationären Zustand befindlichen Sols ein Potential haben, das dem maximalen Potential, also dem Punkt *B* der Kurve 2, Fig. 50, S. 351 entspricht, oder ob man durch die kleinsten Zusätze von Elektrolyten die Ladung der Teilchen und ihre Beständigkeit erhöhen kann.

Alle die zuletzt erörterten Umstände: das autokatalytische Gepräge der Ko. G.-Kurve, der Einfluß gröberer Flocken auf die Koagulation, das Vergröbern der Flocken und das Altern der Sole, sie alle sind wohl von Einfluß bei der merkwürdigen Erscheinung, die man bei den meisten, wenn nicht allen Solen beobachtet, daß die Art des Vermischens von Koagulatorlösung und Sol für den Verlauf der Koagulation belangreich ist. So wurde z. B. bei einem As_2S_3-Sol folgendes gefunden[1]): Setzte man eine bestimmte Menge $BaCl_2$-Lösung, die sonst in 2 Stunden völlig flockte,

[1]) *Freundlich*, Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 143 u. folg. (1903).

tropfenweise im Laufe von 18 Stunden oder 25 bzw. 45 Tagen zu, so war das Sol in den letzten Fällen 2 Stunden nach dem vollständigen Zusatz keineswegs völlig geflockt, sondern noch recht trübe, und es bedurfte etwa einer gleich großen Menge Koagulatorlösung der gleichen Konzentration, wie sie beim unveränderten Sol nötig war, um völlig zu flocken. Ähnliches wurde auch beim Platinsol bemerkt; weniger ausgeprägt, wenn auch deutlich, war dieses Verhalten beim Fe_2O_3-Sol. Wenn man sich also auf einer Ko. G.-Kurve bei kleinen Koagulatorkonzentrationen in merklicher Entfernung vom Anfangspunkt befindet, so gelangt man durch weiteren Elektrolytzusatz nicht einfach umkehrbar auf eine der Ko. G.-Kurven, wie man sie erhält, wenn man von vornherein die größere Koagulatorkonzentration den Solen zugesetzt hätte. Auch dies Verhalten wird am ehesten verständlich, wenn man sich auf den oben (vgl. S. 612) gekennzeichneten Standpunkt stellt: Je kleiner die Koagulatorkonzentration, um so kleiner die entstehenden Flocken. Setzt man gleich eine solche Menge von Koagulator hinzu, daß die Konzentration im Sol hoch ist, so werden entsprechend der steilsten, 95 Millimol-Kurve in Fig. 107 große Flocken entstehen; nur ein sehr kleiner Bruchteil der Primärteilchen — dem Kurvenstück *CD* gemäß — geht nicht in die Flocken ein. Setzt man aber nur eine kleine Menge Koagulator hinzu, so entstehen gemäß der 5,95 Millimol-Kurve kleine Flocken. Eine weitere Menge, die man nach einiger Zeit hinzufügt, trifft auf andere Verhältnisse als die erstzugegebene: die adsorbierende Grenzfläche wird z. B. verschieden sein, denn bei Primärteilchen, die sich in den Flocken befinden, wird sich der Teil der Oberfläche, der nach innen liegt, nicht oder wenig an der Adsorption beteiligen. Es werden sich wohl entsprechend der größeren Koagulatorkonzentration jetzt größere Flocken bilden; diese werden aber insofern ein anderes Gepräge tragen, als sie zum Teil durch das Zusammentreten bereits vorhandener kleiner Flocken entstanden sind, nicht aus einer großen Zahl gleichmäßig entladener Primärteilchen, wie es der Fall ist, wenn man von vornherein eine größere Koagulatorkonzentration verwendet. Beim allmählichen Elektrolytzusatz sind die Flocken in der Tat weniger dicht, schwammiger und lockerer als beim raschen Elektrolytzusatz. Namentlich werden unter diesen Bedingungen verhältnismäßig viel Primärteilchen und kleine Flocken von den größeren ausgeschlossen bleiben, entsprechend einer recht ausgedehnten Strecke *CD*, wie etwa bei der Kurve mit 5,95 Millimol NH_4NO_3 in Fig. 107.

Offenbar können auch hier wieder die anderen Umstände, die beim Altern der Sole berücksichtigt wurden, im Laufe der längeren Zeit, die beim allmählichen Koagulatorzusatz verstreicht, eine Rolle spielen.

Aber noch in einer viel allgemeineren Weise sind die oben besprochenen Vorgänge zu berücksichtigen, namentlich stets dann, wenn aus irgendwelchen Gründen ein fester Niederschlag in einer Flüssigkeit entsteht, mag man ihn durch Eindunsten einer übersättigten Lösung eines festen Stoffes erzeugen, oder durch chemische Wechselwirkungen. Die Erzeugung einer festen Phase von genügend großem Dispersitätsgrad in einer Flüssigkeit ist aber nichts anderes, als die Herstellung einer Kolloidlösung. Für die Theorie der Herstellungsverfahren von Solen ist die Kenntnis dieser Vorgänge Voraussetzung.

Verhältnismäßig am einfachsten, wenn auch immer noch mannigfaltig genug sind die Bedingungen, wenn etwa, wie bei Gold- und Silbersolen, die Kolloidteilchen kleine Kristalle sind. Es müssen dann bei der Ausscheidung des Metalls aus den reagierenden Lösungen gemäß den Betrachtungen auf S. 440 zunächst Keime entstehen mit der ihnen eigentümlichen Keimbildungsgeschwindigkeit. Diese Keime wachsen mit ihrer ebenfalls charakteristischen Kristallisationsgeschwindigkeit zu den Kriställchen heran, die im Sol enthalten sind. Beim Goldsol hat *Zsigmondy* bereits weitgehend aufgeklärt, wie die starke und noch nicht sicher zu deutende Abhängigkeit der Keimbildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit von Fremdstoffen in winzigen Konzentrationen im günstigen Fall das Ziel, ein Sol mit Teilchen von bestimmter Größenordnung herzustellen, zu erreichen erlauben. Es wird hierauf im besonderen Teil noch näher eingegangen werden (vgl. S. 690).

Sind die entstehenden Teilchen zunächst amorph-fest, so können sie erst eine Reihe verschiedener Zwischenstufen durchlaufen; dabei mag zunächst gar nicht entschieden werden, ob die amorph-festen Teilchen so klein sind, daß sie kolloid in Lösung bleiben oder ob sie sich als größere Flocken ausscheiden, die vergröbert schließlich zu Kristallen werden, wie oben (vgl. S. 623) im Zusammenhang mit dem Adsorptionsrückgang erläutert wurde. Aus den erst entstandenen Keimen werden also kleine amorph-feste Flöckchen — wie im erwähnten Fall der Hydrolyse der Eisenchloridlösung (vgl. S. 626) —; diese koagulieren zu größeren Flocken, vielleicht beeinflußt durch Elektrolyte, die in der Lösung vorhanden sind; aus den größeren Flocken können weiter Kristalle werden (vgl. S. 623), und bei allen diesen Zwischenstufen haben wir es mit den erörterten Geschwindigkeitsvorgängen zu tun. Dabei ist noch eine Frage, in welchem Zusammenhang die Geschwindigkeit der Vergröberung koagulierter Flocken mit der Kristallisationsgeschwindigkeit im gewöhnlichen Sinne steht. Es könnte sein, daß in den Flocken erst Keime der kristallinischen Phase entstehen müssen, die dann mit der ihnen eigenen Kristallisationsgeschwindigkeit weiter

wachsen. Man hätte also bei der Entstehung eines kristallinischen, festen Niederschlages in einer Lösung möglicherweise folgende Kette von Vorgängen zu berücksichtigen:

Homogene Lösung —→ Keime der neuen Phase —→ amorphe Sub-
(Keimbildungsgeschwindigkeit der neuen Phase) (Bildungsgeschwindigkeit der kolloiden
mikronen —→ koagulierte Flocken —→ grobe Flocken —→ Kristall-
Lösung) (Koagulationsgeschwindigkeit) (Vergröberungsgeschwindigkeit) (Keimbildungsgeschwindigkeit der
keime —→ grobe Kristalle
kristallinen Phase) (Kristallisationsgeschwindigkeit)

Wie gesagt: Es mag dahingestellt bleiben, ob man ein Recht hat, das Heranwachsen der Flocken und die eigentliche Kristallisation zu unterscheiden, ob nicht etwa die gleichen Konstanten in beiden Fällen zu berücksichtigen sind.

Jedenfalls ist die Entstehung eines festen Stoffes in einer Lösung ein überaus verwickelter Vorgang. Es ist daher verständlich, daß das Aussehen fester Niederschläge so sehr verschieden ist, und daß anscheinend unbedeutende Veränderungen in der Zusammensetzung der Lösung starke Veränderungen in dem Bau des Niederschlages verursachen. Wo es gilt, solche Niederschläge von bestimmten Eigenschaften zu erzeugen, wie bei den kolloiden Lösungen oder auch bei den Silberspiegeln, sind deshalb sorgfältig ausgeprobte Vorschriften notwendig. Bei kolloiden Lösungen, die amorphfeste Teilchen enthalten, ist es wohl bisher noch nicht gelungen, die maßgebenden Einflüsse im einzelnen klarzustellen; eher schon bei den Silberspiegeln, worauf später (vgl. S. 1023) näher eingegangen werden soll.

Im Gegensatz zu der hier vertretenen Meinung hat *v. Weimarn*[1]) eine Theorie entwickelt, nach der sehr allgemein und gleichförmig die Ausscheidung einer festen Phase durch ihre Löslichkeit und durch die herrschende Übersättigung geregelt werden soll. Was man über die außerordentliche Empfindlichkeit von Keimbildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit gegenüber Fremdstoffen weiß, macht sie von vornherein unwahrscheinlich, und die Erfahrung hat sie auch nicht bestätigt[2]). Nur zwei Angaben *Weimarns* scheinen eine weitergehende Geltung zu haben. Einmal, daß, wenn die reagierenden Lösungen sehr verdünnt sind, der entstehende feste Stoff in deutlich kristallinischer Form entsteht. Es ist bei der geringen Konzentration die Keimbildungsgeschwindigkeit sehr

[1]) u. a. Kolloidzeitschr. **2**, 199, 230, 275, 301, 326 (1908); Supplementb. II, S. LII (1908); **3**, 39, 282 (1908); **4**, 27 (1909).

[2]) *Büchner* u. *Kalff*, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **28**, 145 (1919); *Bancroft*, Journ. Phys. Chem. **24**, 100 (1920).

klein, und die wenigen entstandenen Keime wachsen langsam auf Kosten des in schwach übersättigter Lösung vorhandenen festen Stoffes, Bedingungen, die der Ausbildung von Kristallen günstig sind. Zweitens, daß sich umgekehrt, wenn die reagierenden Lösungen sehr konzentriert sind, vielfach leicht Gallerten bilden. Diese bestehen aus Tropfen der Flüssigkeit, die von Häuten des entstandenen festen Reaktionsproduktes umhüllt sind. Bei der großen Konzentration ist die Keimbildungsgeschwindigkeit außerordentlich groß, unmittelbar wenn und wo die beiden Flüssigkeiten sich berühren, verfilzen sich die entstehenden Keime, ohne zum weiteren Kristallisieren Zeit gehabt zu haben, zu einer wohl amorph-festen Haut. Eine weitere Kristallisation tritt erst ein, wenn die gelösten Stoffe zueinander durch die Haut gedrungen sind.

Die Flockung durch Gemische von Elektrolyten.

Die Verhältnisse werden gleich verwickelter, wenn mehr als ein Koagulator wirksam ist. Man müßte eigentlich Ko. G.-Kurven aufnehmen und dabei von allen in Frage kommenden Ionen die Adsorptionsisothermen feststellen. Derartige Untersuchungen liegen noch nicht vor. Die bisherigen Arbeiten haben sich damit begnügt, Koagulationswerte bei Gegenwart von mehreren Elektrolyten unter verschiedenen Bedingungen zu bestimmen. Die Koagulation durch Gemische verdient aber doch eingehend betrachtet zu werden, weil sie in verschiedener Hinsicht wichtig ist. Einmal begegnet man ihr in der Wirklichkeit öfter als der Koagulation durch reine Elektrolyte; namentlich bei den biologischen Vorgängen hat man es stets mit der Koagulation durch mehrere Elektrolyte zu tun. Dann machen sich dabei Einflüsse geltend, die bei der Flockung durch reine Elektrolyte stark zurücktreten, und es treten Unterschiede an Solen hervor, die man sonst kaum bemerkt.

Welches Verhalten würde man auf Grund der oben entwickelten Adsorptionstheorie erwarten? Es soll ein negatives Sol betrachtet, der Einfluß der Anionen vernachlässigt und nur die entladende Wirkung der Kationen berücksichtigt werden. Man darf ferner zunächst mit folgenden Voraussetzungen rechnen: Gemäß den Regeln für die Adsorption mehrerer Stoffe (vgl. S. 278) wird die Adsorption beider Kationen erniedrigt werden, die des schwächer adsorbierbaren relativ stärker als die des stärker adsorbierbaren; weiter wird man annehmen dürfen, daß die adsorbierte Menge Kation a_k, die erforderlich ist, damit der gleiche Betrag von Entladung erreicht und damit ein bestimmter vergleichbarer Ko. W. erzielt wird, daß also diese Menge a_k, in Äquivalenten gerechnet, im Gemisch ebenso

groß ist wie bei der Koagulation mit einem einzigen Kation. Es wäre dann zu erwarten, daß die Ko. W. der Kationen im Gemische im allgemeinen kleiner sind, als die in reiner Lösung der einzelnen Kationen; es müssen ja die adsorbierten Mengen a_k' und a_k'' der beiden Ionen kleiner sein, weil ihre Summe gleich a_k sein soll. Eine Vergrößerung des Ko. W. eines Kations im Gemisch könnte allerdings eintreten, wenn seine Adsorptionsisotherme durch die Gegenwart des anderen Kations sehr stark erniedrigt wird. Dann besteht die Möglichkeit, daß die Konzentration, die mit der kleineren Adsorptionsmenge a_k' im Gleichgewicht steht, größer ist als die, die in der reinen Lösung mit a_k im Gleichgewicht steht. Eine derartige Vergrößerung wird am ehesten bei schwach adsorbierbaren Ionen, etwa den Alkalikationen, möglich sein. Es ist aber wohl unwahrscheinlich, daß sie mehr als etwa 20—50% beträgt.

Ein derartiges Verhalten ist nach Versuchen von *P. Scholz* weitgehend vorhanden bei ausgeprägt hydrophoben Solen, wie einem Goldsol (nach *Donau*) und einem Schwefelsol (nach *v. Weimarn*; vgl. S. 585). Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, daß zum Sol zunächst eine Lösung von *LiCl* in einer Konzentration zugesetzt wurde, die einem Bruchteil der zur Koagulation in reiner Lösung nötigen entsprach, und zwar einem Bruchteil, der in kurzer Zeit keine erkennbaren Veränderungen des Soles erzeugte. An diesem *LiCl*-haltigen Sol wurden dann in der üblichen Weise für andere Elektrolyte Ko. W. bestimmt. *LiCl* wurde vor allem gewählt, weil es bei hydrophileren Solen sehr auffallende Abweichungen vom erwarteten Verhalten gezeigt hatte. Die nachfolgende Tabelle für ein Goldsol läßt erkennen, daß tatsächlich durchweg die Ko. W. im Gemisch kleiner sind

Tabelle 123[1]).

Beeinflussung der Koagulation eines Goldsols durch die Gegenwart von *LiCl*.

Gehalt an *LiCl* in Prozent der Ko. W. in reiner Lösung	Ko. W. (in Prozent der Ko. W. in reiner Lösung) von				
	KCl	*$MgCl_2$*	*$BaCl_2$*	*$AlCl_3$*	*$CeCl_3$*
0	100 (18)	100 (0,15)	100 (0,13)	100 (0,0022)	100 (0,0022)
20 (4,5)	66 (12)	73 (0,11)	60 (0,078)	62 (0,0014)	36 (0,00079)
40 (9)	55 (9,8)	66 (0,10)	46 (0,06)	30? (0,0007)	30 (0,0007)
60 (13,5)	50 (9)	60 (0,09)	38 (0,049)	38 (0,0008)	23 (0,0005)
80 (18)	33 (6)	50 (0,075)	30 (0,04)	25 (0,00055)	20 (0,0004)

1) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Gehalte bzw. Ko. W. in Millimol i. L.

als die in reiner Lösung. — Die Zahlen bedeuten Prozente der Ko. W. in reiner Lösung. — Sie liegen alle unter 100%. Ebenso war es bei einem *Weimarnschen* Schwefelsol, und das gleiche läßt sich aus den Versuchen von *Bender*[1]) für ein Mastixsol schließen, bei dessen Koagulation meist *HCl* als der eine der Elektrolyte genommen wurde.

Aber schon bei einem As_2S_3-Sol, das man doch als weitgehend hydrophob anzusehen gewöhnt ist, treten auffallende Abweichungen von diesem Verhalten auf, wie sie später bei den hydrophileren in ähnlicher Weise weit stärker ausgeprägt sind (vgl. S. 851). Am merkwürdigsten ist die Wechselwirkung zwischen *LiCl* und $MgCl_2$. Sie liegt in dem Sinn, daß $Li^{\cdot}$-Ion das Sol gegenüber $Mg^{\cdot\cdot}$-Ion beständiger macht; es ist eine höhere Konzentration zur Koagulation erforderlich als in reiner Lösung. Der sonst bei 0,6 Millimol liegende Ko. W. des $Mg^{\cdot\cdot}$-Ions wird durch das $Li^{\cdot}$-Ion auf mehr als das Doppelte erhöht. Man hat eine antagonistische Wechselwirkung der Kationen. Beim $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion ist ein solcher Einfluß auch noch bemerkbar, schwächer beim $Ba^{\cdot\cdot}$-Ion. In aller Klarheit wurde eine derartige antagonistische Wirkung zuerst von *Neuschloß*[2]) bei Lezithin-Solen (vgl. S. 890) gefunden, die, weil merklich hydrophiler, erst später erörtert werden sollen.

Tabelle 124.

Beeinflussung der Koagulation eines As_2S_3-Sols durch die Gegenwart von *LiCl*.

Gehalt an *LiCl* in % der Ko.W. in reiner Lösung	Ko.W. (in % der Ko.W. in reiner Lösung) von			
	$MgCl_2$	$BaCl_2$	$AlCl_3$	$CeCl_3$
0	100 (0,6)	100 (0,5)	100 (0,03)	100 (0,03)
25 (24)	200 (1,2)	133 (0,66)	110 (0,033)	65 (0,019)
50 (48)	220 (1,3)	> 110 (> 0,55)	133 (0,04)	etwa 100 (etwa 0,03)
73 (70)	233 (1,4)	> 110 (> 0,55)	166 (0,05)	» 100 (» 0,03)

Diese Erhöhung der Ko. W. kann nicht darauf beruhen, daß, wie oben erwähnt, unter Umständen durch Erniedrigung der Adsorptionsisotherme eines Kations im Gemisch sein Ko. W. vergrößert wird. Dazu ist einmal die Vergrößerung viel zu stark. Noch wesentlicher spricht dagegen, daß dabei Unterschiede in den Kationen zutage treten, die bei dem Ko. W. in reiner Lösung ganz oder fast ganz verdeckt sind. Am deutlichsten war

[1]) Kolloidzeitschr. **14**, 255 (1914).
[2]) Pflüg. Archiv **181**, 17 (1920).

der Antagonismus bisher zwischen *Li* und *Mg* — vielleicht noch etwas stärker der zwischen *Li* und *Be*. Er nahm sehr ab, wenn man von *Mg* zu *Ca*, *Sr* und *Ba* überging, obwohl die Ko. W. dieser zweiwertigen Kationen beim Gold- wie beim As_2S_3-Sol nur wenig voneinander verschieden sind. Ebenso nahm er ab — zum Teil geschlossen aus Versuchen an hydrophileren Solen —, wenn man *Na* statt *Li* nahm; so gut wie verschwunden war er bei *K*. Es war daneben auch ein Einfluß der Anionen bemerkbar. Jedenfalls stechen die Ionen hervor, die man als stark hydratisiert ansieht. Man hat also allen Grund anzunehmen, daß sich hier der Einfluß der Hydratation geltend macht, der oben schon (vgl. S. 585) bei der lyotropen Reihe der Kationen und dem abweichenden Verhalten des As_2S_3-Sols bezüglich des ersten kritischen Potentials bei einwertigen Kationen vermutet wurde.

Die Erscheinung verwischt sich stark, wenn man weniger hydratisierte Ionen als *Li*, *Mg* u. a. verwendet. Allerdings betonen *Linder* und *Picton*[1]), daß sich beim As_2S_3-Sol einwertige Kationen wesentlich additiv verhalten, nicht so einwertige im Gemisch mit zweiwertigen; sie brauchen zur Koagulation mehr von einem zweiwertigen als dem additiven Verhalten entspricht. Dies ist wahrscheinlich nichts anderes, als die oben beschriebene Erscheinung. *Freundlich* und *Pape*[2]) beobachteten dagegen bei der Koagulation von As_2S_3-Solen durch $K^{\cdot}$-Ion im Gemisch mit verschiedenen anderen Kationen ($Na^{\cdot}$-, $Ba^{\cdot\cdot}$-, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion, Strychnin) ein derartiges Verhalten nicht. Sie benutzten aus besonderen Gründen ein ganz anderes Meßverfahren als *Scholz*; sie maßen die Ko.W. von Lösungen, die von vornherein die Kationen in bestimmtem Verhältnis gemischt enthielten und fanden bei $K^{\cdot} + Na^{\cdot}$ ein additives Verhalten; bei den anderen eines, das sich in der oben beim Goldsol beschriebenen Weise aus den Adsorptionsisothermen ableiten ließ. Dies steht nicht im Widerspruch mit dem Ergebnis der Tab. 124; denn bei wenig hydratisierten Kationen — z. B. wenn $H^{\cdot}$-Ion zugesetzt und dann die Ko.W. von $Ba^{\cdot\cdot}$-, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion bestimmt wurden — erhielt *Scholz* auch beim As_2S_3-Sol Ko. W., die alle merklich unter 100 % lagen, also dem Verhalten beim hydrophoben Goldsol entsprachen.

Bei noch stärker hydrophilen Solen, wie dem Schwefelsol nach *Odén* und den Lezithinsolen, begegnet man diesem Hydratationseinfluß noch ausgesprochener. Es ist nicht nur die Erhöhung der Ko. W. im Gemisch größer, es machen sich auch Unterschiede bei Kationen bemerkbar, die

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **67**, 67ff. (1895).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 458 (1914).

bei den bisher betrachteten Solen nicht zutage traten. Hierauf soll später (vgl. S. 851) eingegangen werden.

Offenbar ist die Untersuchung des Verhaltens von Solen bei der Koagulation durch Elektrolytgemische ein Mittel, um festzustellen, in welchem Grade Hydratationseinflüsse für die Beständigkeit wichtig sind. Die bisherigen Versuche genügen noch nicht, um diese Erscheinungen vom theoretischen Standpunkt aus klar zu deuten.

Es wäre weiter noch eine Frage, ob sich dieser Hydratationseinfluß der Elektrolyte auch bei elektrokinetischen Erscheinungen mit hydrophilen Wänden bemerkbar macht. Die lyotrope Folge, die *J. Loeb* (vgl. S. 368) bei hydrophilen Membranen mit gelatinehaltigen Kollodiumhäuten beobachtet hat, spricht dafür, daß dies der Fall ist.

Die Sensibilisierung der Flockung hydrophober Sole durch Nichtelektrolyte.

Bisher war nur von Elektrolyten die Rede. Da bei den elektrokinetischen Vorgängen die Nichtelektrolyte, namentlich die kapillaraktiven, unter Umständen einen Einfluß ausüben (siehe S. 358), war es möglich, daß sie auch bei der Flockung von Belang sein würden. Dies ist in der Tat der Fall. Allerdings die Nichtelektrolyte allein verändern die Beständigkeit hydrophober Sole meist nicht erkennbar. So wurde ein As_2S_3-Sol durch Methyl-, Äthylalkohol, Formaldehyd, Äther, Azeton, Rohrzucker, Harnstoff und Phenol in großen Konzentrationen bei tagelangem Stehen nicht verändert[1]). Die gleiche Erfahrung wurde am Kongorubinsol gemacht[2]), einem Sol recht anderer Art.

Aber die Flockung durch Elektrolyte wird durch die Nichtelektrolyte deutlich beeinflußt. Leider liegen noch keine Messungen über den Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit der durch Elektrolyte bewirkten Koagulation vor. Alle Erfahrungen sind an Ko. W. gesammelt worden. Ziemlich einfach sind anscheinend die Verhältnisse beim Fe_2O_3-Sol[3]). Viele kapillaraktive Nichtelektrolyte, wie Urethane, Kampfer, Thymol u. a., erniedrigen den Ko. W. erheblich, begünstigen also die Koagulation, eine Erscheinung, die man als Sensibilisierung bezeichnen kann. Während z. B. der Ko. W. eines reinen Fe_2O_3-Sols für *NaCl* etwa 35 Millimol i. L. betrug, sank er auf 27, wenn gleichzeitig

---

[1]) *Freundlich*, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 136 (1903).

[2]) *Wo. Ostwald*, Kolloidchem. Beiheft. **10**, 204 (1919); siehe einige weitere Literatur bei *Kruyt* u. *van Duin*, Kolloidchem. Beiheft. **5**, 270 (1914).

[3]) *Freundlich* u. *Rona*, Biochem. Zeitschr. **81**, 87 (1917).

Kampfer in einer Konzentration von etwa 10 Millimol i. L. vorhanden war; er sank auf 20, wenn gleichzeitig Thymol in einer Konzentration von etwa 5 Millimol i. L. anwesend war. Bei den Urethanen steigt die sensibilisierende Wirkung beim Ansteigen in der homologen Reihe gemäß der *Traubeschen* Regel, angenähert auch zahlenmäßig: Die Konzentration, die zum Hervorrufen einer gewissen Sensibilisierung gerade nötig ist, sinkt bei dem in der homologen Reihe nächst höheren Stoff auf etwa die Hälfte. Eine derartige Sensibilisierung ist wohl auch die Erscheinung, daß Strophantin, ein kapillaraktiver Nichtelektrolyt, die Teilchen eines amikronischen Goldsols (nach dem Formolverfahren bereitet) stark vergröbert[1]).

Rona und *György*[2]) konnten auch das Absetzen von Kaolinsuspensionen durch Zusatz von organischen Stoffen wie Kampfer, Thymol, Tributyrin u. a. beschleunigen und fanden eine Zunahme dieser Wirkung beim Anstieg in einer homologen Reihe. Es ist dies durchaus als eine Sensibilisation anzusehen, denn von den Kaolinteilchen, die sich ja freiwillig absetzen, darf man annehmen, daß ihre Ladung von vornherein unterhalb der ersten kritischen Ladung liegt. Bei Kohlesuspensionen, deren Teilchen nur schwach geladen sind (vgl. S. 288), übten derartige organische Stoffe auch keinen ähnlichen Einfluß aus.

Diese Sensibilisierung erklärt sich voraussichtlich folgendermaßen: Die Nichtelektrolyte werden wohl von den Kolloidteilchen adsorbiert. Es hat sich dies allerdings noch nicht unmittelbar nachweisen lassen, wahrscheinlich, weil bei den gebrauchten verdünnten Fe_2O_3-Solen die Menge an Adsorbens zu klein war; da der Gehalt an Nichtelektrolyt in der Lösung nach der Koagulation bestimmt wurde, ist auch möglich, daß ein Adsorptionsrückgang dabei stattgefunden hat, durch den die Adsorption selbst verwischt wurde. Nimmt man eine Adsorption an der Grenzfläche an, so wird die Dielektrizitätskonstante dort merklich herabgesetzt sein, weil die Nichtelektrolyte durchweg eine erheblich kleinere Dielektrizitätskonstante haben als Wasser (etwa zwischen 5—20 gegen 81). Nun hat schon *Wo. Ostwald*[3]) darauf hingewiesen, daß auch Nichtelektrolyte die Beständigkeit eines Sols beeinflussen müssen, weil die Veränderung der Dielektrizitätskonstante die Ladung beeinflußt. Nach Gleichung (2), S. 537 ist

$$e = \frac{\zeta D r (r + \delta)}{\delta}.$$

---

[1]) *Pietrkowski*, Biochem. Zeitschr. **98**, 92 (1919).
[2]) Biochem. Zeitschr. **105**, 133 (1920).
[3]) Grundriß der Kolloidchemie. 1. Aufl. 1909. S. 441.

Ist also die Dielektrizitätskonstante D kleiner, so ist auch ε' kleiner, und es bedarf einer kleineren adsorbierten Menge des wirksamen Ions, um die erste kritische Ladung, die zur langsamen Koagulation führt, zu überschreiten; der Ko. W. muß also kleiner sein, man hat eine Sensibilisierung.

Ist diese Auffassung richtig, so sollten diese kapillaraktiven Nichtelektrolyte auch die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit des Fe_2O_3-Sols herabsetzen, denn es ist nach Gleichung (8), S. 331

$$u = \frac{\zeta H D}{4 \pi \eta}.$$

Ein kleineres D bedingt ein kleineres u. Dies war nun in der Tat der Fall: Während das reine Fe_2O_3-Sol ein $u = 0{,}4 \cdot 10^{-4}$ cm/sec für 1 Volt/cm hatte, war bei einem Sol, das etwa 5 Millimol Kampfer enthielt, $u = 0{,}2 \cdot 10^{-4}$ cm/sec, bei einem, das etwa 2,5 Millimol Thymol enthielt, $u = 0{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm/sec.

Nun wäre noch zu untersuchen, ob Nichtelektrolyte allein imstande sind, die Ladung der Micellen unter die erste kritische Ladungsgrenze zu

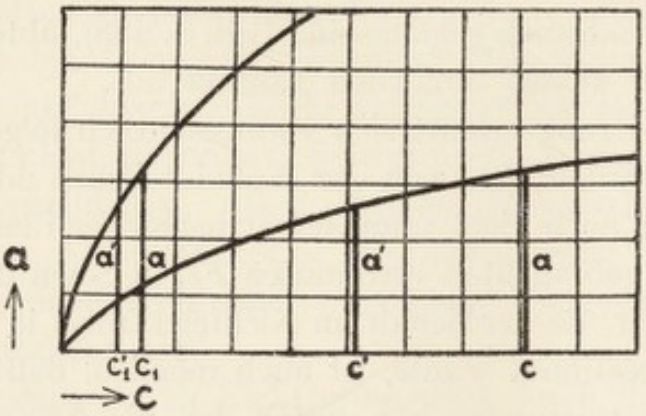


Fig. 113. Abhängigkeit der Sensibilisierung durch Nichtelektrolyte von der Adsorbierbarkeit des koagulierenden Ions.

drücken, und ob sie dann nicht eine Flockung veranlassen. Sollte dies nicht der Fall sein, so wäre zu fragen, weshalb neben den Nichtelektrolyten die Gegenwart des wirksamen Ions für die Koagulation notwendig ist.

Es ist noch zu bemerken, daß die Sensibilisierung nur deutlich bei den schwach koagulierenden einwertigen anorganischen Anionen zutage tritt, wenig oder gar nicht bei den stark flockenden organischen und mehrwertigen Anionen. Dies beruht auf der Gestalt der Adsorptionsisotherme. Man sieht aus Fig. 113, daß, wenn durch die Sensibilisierung die für die Flockung erforderlichen adsorbierten Mengen von a auf a' sinken, dies bei den schwach adsorbierbaren Ionen, denen die flachere Kurve zugehört, eine starke Änderung von c auf c' ausmacht, eine schwache Änderung dagegen bei

den stark adsorbierbaren Ionen, denen die steilere Kurve zugehört. Eine ganz entsprechende Überlegung gilt beim Übergang von einem einwertigen Ion zu einem mehrwertigen. Auch hier wird natürlich wiederum vorausgesetzt, daß für die Ko. W. gültig bleibt, was für die Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung nach der Adsorption abgeleitet wurde (siehe S. 582).

Hiermit ist die Mannigfaltigkeit des Einflusses der Nichtelektrolyte nicht erschöpft. Noch ehe die eben erörterte Sensibilisierung bekannt war, hatten *Kruyt* und *van Duin*[1]) auf eine eigentümliche Veränderung der Ko. W. beim As_2S_3-Sol durch kapillaraktive Stoffe, wie Amylalkohol, Phenol u. a., hingewiesen. Sie beobachteten bei der Flockung durch ein- und dreiwertige Kationen eine Erniedrigung des Ko. W., also eine Sensibilisierung, bei zwei- und vierwertigen dagegen eine Erhöhung des Ko. W., also eine Beeinträchtigung der Flockung. Dies Verhalten läßt sich zurzeit schwer erklären. Es ist allerdings durchaus möglich, daß die Flockung durch Nichtelektrolyte beeinträchtigt wird: Sie können ja durch ihre Adsorption die Adsorption des aktiven Ions herabsetzen, weil sie es von der Grenzfläche verdrängen (siehe S. 278). Es würde dann eine größere Konzentration, also ein höherer Ko. W. nötig sein, um die Flockung einzuleiten. Wie aber Verdrängung und Sensibilisierung ineinandergreifen, daß anscheinend ein besonderer Einfluß der Wertigkeit des Kations dabei zustande kommt, ist vorläufig nicht verständlich. Hier können nur Untersuchungen über die Einwirkung von Nichtelektrolyten auf die Ko. G. und eine genauere Kenntnis des Verhaltens der Nichtelektrolyte bei den elektrokinetischen Erscheinungen überhaupt weiter fördern, namentlich wären möglichst hydrophobe Sole, wie die des Goldes, zu prüfen. Daß es auf die Adsorption der kapillaraktiven Stoffe ankommt, geht wohl daraus hervor, daß Isobutylalkohol, Isoamylalkohol und Phenol parallel mit ihrer Adsorbierbarkeit durch Blutkohle auch die Flockung des As_2S_3-Sols beeinflussen[2]).

Vielleicht gehört zur gleichen Gruppe noch unerklärbarer Einflüsse die von *Mukherjee* und *Sen*[3]) beschriebene Tatsache, daß der Einfluß der H_2S auf die Beständigkeit von As_2S_3-Solen verschieden ist, je nachdem man mit ein- oder mehrwertigen Kationen flockt: Einwertigen Kationen gegenüber ($K^{\cdot}$-, $NH_4^{\cdot}$-Ion) erhöht H_2S die Beständigkeit, die Ko. W. nehmen zu; mehrwertigen gegenüber ($Sr^{\cdot\cdot}$-, $Ba^{\cdot\cdot}$-, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion) verringert H_2S die Beständigkeit, die Ko. W. nehmen ab.

[1]) Kolloidchem. Beiheft. **5**, 269 (1914).
[2]) *van Duin*, Kolloidzeitschr. **17**, 123 (1915).
[3]) Loc. cit., S. 614.

Der Einfluß der Temperatur auf die Koagulationsgeschwindigkeit.

Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der raschen Flockung sollte in der Formel (1), S. 594 enthalten sein.

$$k = 4\pi D\mathfrak{r} = \frac{2}{3}\frac{RT}{N}\frac{\mathfrak{r}}{\eta r}. \qquad (1)$$

Es sollte also namentlich auf die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung des Dispersionsmittels ankommen, da diese von allen in der Gleichung enthaltenen Größen die stärkste Temperaturabhängigkeit hat. Eingehende Versuche in dieser Richtung sind noch nicht angestellt worden, aber die weitgehende Gültigkeit der Formel (1) für den kleinen Bereich der bisher untersuchten Temperaturen spricht dafür, daß sie auch allgemein zutreffen wird[1]).

Für die langsame Flockung gilt die Gleichung (3), S. 599

$$k' = 8\pi D\mathfrak{r}\xi = \frac{4}{3}\frac{RT\mathfrak{r}\xi}{N\eta r}. \qquad (2)$$

Sie würde sich auf die der raschen Koagulation 1 zurückführen lassen, wenn ξ, der Bruchteil wirksamer Zusammenstöße, von der Temperatur unabhängig wäre. Dies ist aber sicher nicht der Fall, wie schon aus Versuchen *Westgrens*[2]) an groben Goldsolen hervorgeht, und es wäre auch nach den Betrachtungen auf S. 607 nicht zu erwarten, da in diese verschiedene temperaturempfindliche Größen eingehen. Man hat also mit einer besonderen Abhängigkeit der langsamen Koagulation zu rechnen, die sich von der der raschen Koagulation unterscheidet.

Die eben erwähnten Messungen *Westgrens*, die mit dem zuverlässigen ultramikroskopischen Auszählverfahren ausgeführt wurden, sind nicht umfangreich genug, um weitere Schlüsse zu erlauben. *Miyazawa*[3]) hat die langsame Flockung von Al_2O_3-Solen bei verschiedenen Temperaturen auf Grund der zeitlichen Änderung der Zähigkeit verfolgt; als Koagulator diente mesakonsaures Natrium. Die Abhängigkeit von der Temperatur ließ sich, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, gut nach der bekannten Formel von *Arrhenius*[4]) wiedergeben, die in so ausgedehntem Maße der Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen gerecht wird. Ist $\varkappa$ die Konstante der Ko. G., so gilt

$$\ln \varkappa = -\frac{A}{T} + B, \qquad (3)$$

---

[1]) *Zsigmondy*, loc. cit., S. 591.
[2]) Loc. cit., S. 604.
[3]) Loc. cit., S. 571.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 226 (1889).

Tabelle 125.
Temperaturabhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit von Al_2O_3-Solen
$A = 4509$; $B = 10{,}625$.

t in Grad	T	x (beobachtet)	x (berechnet)
18	291	0,0077	0,0077
22	295	0,0092	0,0094
24	297	0,0105	0,0105
26	299	0,0122	0,0116
29	302	0,0131	0,0135
32	305	0,0156	0,0156

wo A und B Konstanten sind. Ein Wert der Konstanten A von etwa 4500 entspricht dem bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen häufigen Wert, d. h. für je 10° steigt die Geschwindigkeit auf das etwa Zweifache. Merkwürdig ist die Angabe von *Mukherjee* und *Papaconstantinou*[1]), daß die spektrophotometrisch verfolgte Ko. G. eines Goldsols bei $Sr^{\cdot\cdot}$- und $Ba^{\cdot\cdot}$-Ion als Koagulator mit der Temperatur zunimmt, sich aber mit $K^{\cdot}$-Ion als Koagulator nur wenig ändert. Auf einen Einfluß der Kationenwertigkeit auf die Temperaturabhängigkeit der Ko. G. führt auch die Beobachtung *Mukherjees*[2]), daß beim As_2S_3-Sol und mit $K^{\cdot}$-Ion als Koagulator die zu einem bestimmten Koagulationsgrad nötigen Zeiten mit steigender Temperatur zunehmen, bei mehrwertigen Kationen dagegen abnehmen. Allerdings ist das As_2S_3-Sol für eine Untersuchung des Temperatureinflusses wenig geeignet, weil das As_2S_3 eine sicher merkliche temperaturempfindliche Hydrolyse erfährt, und auch H_2S die Beständigkeit des Sols beeinflußt.

Die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsrückganges, also der Vergröberung frischer Flocken, läßt sich gleichfalls nach Gleichung (3) darstellen, wie Tab. 126 lehrt. Und zwar handelte es sich um HgS-Flocken, die aus einem HgS-Sol mit Neufuchsin ausgeflockt worden waren[3]).

Hier ist die Konstante A weit größer, die Geschwindigkeit steigt etwa auf das Vierfache bei einer Temperaturänderung von 10°.

Daß die Temperaturabhängigkeit der Flockung der der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit vielfach so weitgehend gleicht, ist nach den Betrachtungen auf S. 596 verständlich. Beide Erscheinungen sind einander

[1]) Journ. Chem. Soc. **117**, 1563 (1920).
[2]) Journ. Chem. Soc. **117**, 350 (1920).
[3]) *Freundlich* u. *Schucht*, loc. cit., S. 622.

insofern ähnlich, als es hier auf den Zusammenstoß von Micellen, dort von Molekülen, ankommt und nur ein Bruchteil der Zusammenstöße wirksam ist.

Tabelle 126.

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs.

$A = 13925$; $B = 33{,}09$.

t in Grad	T	$x \cdot 10^6$ (beobachtet)	$x \cdot 10^6$ (berechnet)
0,2	273,2	0,017	0,017
25	298	1,3	1,2
35	308	4,7	5,4

Es sei schon jetzt bemerkt, worauf später (siehe S. 652) noch näher eingegangen wird, daß die bisherigen Betrachtungen nur gelten, wenn man nicht damit zu rechnen hat, daß gleichzeitig neben dem koagulierenden ein peptisierender Einfluß wirksam ist. Bei diesem letzteren wirkt die steigende Temperatur in dem Sinne, daß sie das Peptisieren begünstigt, das Koagulieren also benachteiligt . Es wird dann unter Umständen eine höhere Koagulatorkonzentration erforderlich, um die gleiche Ko. G. zu erzeugen. Der Ko. W. wächst mit der Temperatur und sinkt nicht, wie es der Fall sein müßte, wenn die Ko. G. durch steigende Temperatur erhöht wird. Dies beobachtete z. B. *Wo. Ostwald*[1]) beim Kongorubinsol, und zwar war der Temperatureinfluß so erheblich, daß man am besten in einem Thermostaten arbeitete, während bei den meisten anderen Solen die Ko. W. so wenig genau gemessen werden können, daß die Fehler durch ungenügende Temperaturkonstanz zu vernachlässigen sind.

Die Sole verhalten sich auch beim bloßen Erwärmen ohne besonderen Zusatz eines Koagulators sehr verschieden. Manche, wie die vieler Sulfide [As_2S_3[2]), Au_2S_2[3]) usw.], Hydroxyde [Fe_2O_3[4]) u. a.], Metalle [Goldsole in alkalischer Lösung[5]) u. a.] vertragen langdauerndes Kochen ohne auszuflocken; andere, wie namentlich manche Metallsole, z. B. das des Platins, koagulieren rasch beim Erhitzen[6]). Die Temperaturabhängigkeit der Ko.G.

[1]) Loc. cit. S. 570.
[2]) *H. Schulze*, Journ. f. prakt. Chemie **25**, 437 (1882).
[3]) *E. A. Schneider*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2244 (1891).
[4]) *Geffcken*, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 298 (1904).
[5]) *Zsigmondy*, Lieb. Ann. **301**, 32 (1898).
[6]) *Bredig* u. *Müller v. Berneck*, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 321 (1899).

ist hierbei wahrscheinlich nur von geringem Einfluß, wesentlich sind wohl vor allem chemische Veränderungen, die das Gleichgewicht zwischen den Micellen und den Elektrolyten der intermicellaren Flüssigkeit verschieben. Nach *Kruyt* und *van der Spek*[1]) bedingt das Kochen eines As_2S_3-Sols vor allem eine Vergröberung seiner Teilchen. Infolgedessen unterscheiden sich die am wieder abgekühlten Sol gemessenen Ko. W. von den am ungekochten Sol beobachteten in derselben Weise, wie sich die eines verdünnten Sols von denen eines konzentrierten unterscheiden. Die Teilchenzahl und die Grenzflächengröße sind kleiner geworden. Wie dort (vgl. S. 615) beim $K^{\cdot}$-Ion der Einfluß der verringerten Häufigkeit der Zusammenstöße eine Zunahme der Ko. W. beim verdünnten Sol zur Folge hat, so auch beim gekochten Sol. Bei zwei- und dreiwertigen Kationen überwiegt dagegen der Einfluß der verringerten Adsorption an der kleineren Grenzfläche und verursacht eine Abnahme der Ko. W.

Die Flockungswärme lyophober Sole.

Die Flockungswärme hydrophober Sole ist sehr klein. Sorgfältige kalorimetrische Messungen an As_2S_3- und Fe_2O_3-Solen wurden von *Kruyt* und *van der Spek*[2]) angestellt, nachdem schon früher namentlich *Linder* und *Picton*[3]) solche Versuche mit einem As_2S_3-Sol, *Doerinkel*[4]) solche an Fe_2O_3- und Ag-Solen ausgeführt hatten. *Kruyt* und *van der Spek* fanden für As_2S_3-Sole eine Wärmetönung von 0,01—0,05 Grammkalorien auf das Gramm As_2S_3, eine positive Wärmetönung von 2 Kalorien auf das Gramm Fe_2O_3 bei den Fe_2O_3-Solen.

Diese kleine Flockungswärme steht durchaus im Einklang mit den übrigen Erfahrungen an lyophoben Solen. Die Adsorption in Lösungen hat meist einen kleinen Temperaturkoeffizienten und demgemäß eine kleine Wärmetönung (vgl. S. 305). Bei der Flockung ist die adsorbierte Menge des wirksamen Ions klein, die Adsorptionswärme daher auch nicht groß, und sie wird noch geringer, weil es sich um eine Austauschadsorption handelt und ein anderes Ion an Stelle des wirksamen von der Micelle in die Lösung tritt; dieser Vorgang bedingt eine Wärmetönung von entgegengesetztem Vorzeichen. Die Wärmetönung, die durch die Grenzflächenverkleinerung der Kolloidteilchen herrührt, kann auch nur unbedeutend sein. Es tritt ja bei der eigentlichen Koagulation nur eine

[1]) Loc. cit. S. 614.
[2]) Kolloidzeitschr. **24**, 145 (1919).
[3]) Journ. Chem. Soc. **61**, 144, 146 u. 153 (1892).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **66**, 20 (1910); **67**, 161 (1910).

ganz geringe Grenzflächenverkleinerung ein, weil die Teilchen ja nur aneinander haften, nicht verschmelzen (vgl. S. 649). Den erheblichsten Anteil an der Flockungswärme hat wohl die Wärmetönung, die durch eine mit der Flockung verknüpfte Enthydratation oder Hydratation der Kolloidteilchen verursacht ist, also durch den Aus- oder Eintritt von Wasser aus der Micelle in die intermicellare Flüssigkeit. Daher kommt es, daß das hydrophilere Fe_2O_3-Sol eine erheblich größere Flockungswärme hat als das stärker hydrophobe As_2S_3-Sol. Bei den eigentlich hydrophilen Solen begegnet man dann noch erheblich größeren Koagulationswärmen (vgl. S. 862).

Von *Linder* und *Picton*[1]) wurde die Volumänderung beim Flocken von Solen mit einem empfindlichen Dilatometer untersucht; dieses war so gebaut, daß man durch bloßes Neigen den koagulierenden Elektrolyten einführen und ferner wirksam rühren konnte. Bei einem As_2S_3-Sol änderte sich das Volum beim Flocken innerhalb der Fehlergrenze um denselben Betrag, wie beim Verdünnen mit reinem Wasser; die Volumänderung war praktisch Null. Bei einem Fe_2O_3-Sol war dagegen eine zwar kleine, aber die Fehlergrenze sicher überschreitende Dilatation der Lösung beim Flocken vorhanden; die Solbildung ist also mit einer Kontraktion verknüpft. Das Fe_2O_3-Sol steht in dieser Hinsicht den hydrophilen Solen schon näher.

Die Bedeutung der Flockung für andere Vorgänge.

Es gibt eine große Zahl von Vorgängen in der Technik wie bei den Lebenserscheinungen, die fraglos eng mit der Flockung zusammenhängen. Allerdings läßt sich nicht immer sagen, ob es eigentlich die Flockung ist, auf die es ankommt, oder noch unmittelbarer die Beeinflussung eines elektrokinetischen Vorgangs durch Elektrolyte; in beiden Fällen hat man ja den starken Einfluß der Adsorbierbarkeit und Wertigkeit.

Auf der Koagulation beruht die Anwendung von Salzen des Eisens, Aluminiums und anderer hochwertiger Kationen bei der Klärung von Abwässern. Daß die Abwässer reich an negativen Kolloiden sind, konnten *W. Biltz* und *Kröhnke*[2]) nachweisen. Daß diese Kolloide zum Teil hydrophob sind, ist wahrscheinlich. Die starke Wirksamkeit dreiwertiger Kationen ist somit gegeben. Auch viele andere Trübungen kann man mit hochwertigen Kationen klären, wenn sie negativ sind, mit hochwertigen Anionen, wenn sie positiv sind. Aluminiumsulfat oder Alaun ist ein für diese Zwecke besonders geeigneter Koagulator, da es ein dreiwertiges Kation und ein

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **67**, 72 (1895); **87**, 1907 u. 1923 (1905).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1745 (1904).

zweiwertiges Anion enthält. Man kann mit einer starken Wirkung rechnen, ohne es nötig zu haben, die Ladung der suspendierten Teilchen zu bestimmen. Zu beachten ist, daß bei den dreiwertigen Kationen unregelmäßige Reihen auftreten können; man darf also die Konzentration des Koagulators nicht zu hoch wählen und muß sie je nach den Versuchsbedingungen abändern.

Folgende Erscheinung hat *Reichert*[1]) mit vollem Recht auf eine Flockung zurückgeführt. Die Geißeln vieler Bakterien sind so fein, daß sie mikroskopisch nicht ohne weiteres sichtbar sind. Sie werden es aber in Elektrolytlösungen, und bestimmt man die Konzentrationen, die nötig sind, um dies Sichtbarwerden zu erzielen, so ergibt sich eine starke Abhängigkeit von der Natur des Kations: Bei denen der Leichtmetalle wirken gleichwertige in äquivalenten Konzentrationen gleich stark, verschiedenwertige liegen weit auseinander, und zwar ist für die höherwertigen die Konzentration immer kleiner, Schwermetallkationen brauchen kleinere Konzentrationen, als es ihrer Wertigkeit entspricht u. a. m. Es handelt sich hier darum, daß sich mehrere Geißeln zu sogenannten Geißelzöpfen zusammenlegen müssen, damit sie genügend dick sind, um sichtbar zu werden. Für das Zusammentreten dieser ultramikroskopischen Geißelfäden zu den gröberen Geißelzöpfen spielen offenbar die gleichen Umstände eine Rolle wie bei der Koagulation negativer Kolloidteilchen zu gröberen Flocken. Sollten sich einmal Besonderheiten für die Flockung stäbchenförmiger Teilchen herausstellen, so würde man sie bevorzugt auch bei diesen Geißeln erwarten dürfen.

Unsicherer und schwerer zu erklären sind die Reizwirkungen und die vergiftenden und entgiftenden Einflüsse, wie sie von *J. Loeb* und *Lillie* und ihren Mitarbeitern beschrieben wurden. Es handelt sich dabei stets um Gemische von Elektrolyten. Die Wertigkeit der Kationen macht sich geltend. Noch auffallender aber der Antagonismus zwischen verschiedenen Kationen, wie er bei mehr hydrophilen Solen schon ausgesprochen war (vgl. S. 634). Als Beispiel[2]) sei folgendes angeführt: Die Zilien der Larve eines Ringelwurms (Arenicola) werden durch Natriumion rasch verflüssigt und zerstört. Andere Kationen entgiften, und zwar liegen die erforderlichen Mindestkonzentrationen bei zweiwertigen Kationen der Leichtmetalle zwischen 1 und 10 Millimol i. L., bei dreiwertigen zwischen 0,01 und 0,1 Millimol i. L., Schwermetallkationen wirken wiederum stärker als es ihrer Wertigkeit entspricht. Ausgeprägt ist auch die lyotrope Folge der Kationen. Jedenfalls spricht auch sie dafür, daß man es mit der Ver-

---

[1]) Zentralbl. f. Bakteriol., Abt. I, **51**, 1 (1909).

[2]) *Lillie*, Amer. Journ. of Physiol. **10**, 433 (1904).

änderung von Kolloiden zu tun hat, die nicht streng hydrophob sind, sondern sich den hydrophilen nähern, bei denen also der Hydratationseinfluß stark zutage tritt. Ja, die Verhältnisse gleichen am ehesten den später zu erörternden hydrophilen Solen, wie den Schwefelsolen nach *Odén* und den Lezithinsolen. Sie sollen deshalb dort noch eingehender betrachtet werden (vgl. S. 851).

Man begegnet in der biologischen und physiologischen Literatur vielfach Angaben über die flockende Wirkung von Nichtelektrolyten, die zunächst überraschend sind. Nun wird die Beurteilung dieser Erscheinungen dadurch erschwert, daß man nicht weiß, wieweit die betreffenden Kolloide mehr hydrophil oder hydrophob sind[1]). Es ist aber immer die Möglichkeit zu berücksichtigen, daß man es mit einer Sensibilisierung zu tun hat. Man hat durchaus ein Recht dazu, denn in den Zellen sind stets Elektrolyte in solchen Konzentrationen vorhanden, daß die Flockung eines hydrophoben Sols eintreten kann, zumal wenn es durch einen kapillaraktiven Nichtelektrolyten sensibilisiert wird. Fälle dieser Art sind wahrscheinlich die folgenden: Nach *O. Warburg* und *Wiesel*[2]) gibt Hefepreßsaft mit Stoffen der Alkohol-, Urethan-, Nitril- und Ketonreihe Flockungen, und zwar wächst diese Fähigkeit ausgesprochen mit dem Anstieg in der homologen Reihe. *Meyerhof*[3]) konnte die Annahme einer Sensibilisierung durch folgenden Versuch sehr wahrscheinlich machen: Filtriert man die disperse Phase des Preßsaftes durch ein Ultrafilter ab, wäscht sie aus und peptisiert sie von neuem, so wird ihre Koagulation durch Zusatz von Urethan nicht sensibilisiert, wohl aber, wenn man ihr die intermicellare Flüssigkeit zufügt, die ursprünglich abfiltriert worden war. Erst die in der intermicellaren Flüssigkeit enthaltenen Elektrolyte ermöglichen die Sensibilisierung durch Urethan. Ein anderes Beispiel ist wohl die Beobachtung von *Battelli* und *L. Stern*[4]), daß narkotisch wirksame Alkohole und Ketone in Lösungen von Nukleoproteiden Flockungen hervorrufen.

---

[1]) Daß auch bei hydrophilen Solen kapillaraktive Stoffe sensibilisieren können, geht vielleicht aus einer Angabe von *Hardy* [Journ. of Physiol. **33**, 290 (1905)] hervor, daß ein Alkaliglobulinsol bei Zugabe von Kampfer zu einer Gallerte gesteht.

[2]) Pflüg. Archiv **144**, 465 (1912).

[3]) Biochem. Zeitschr. **86**, 325 (1918). Er benutzte nicht den gleichen Preßsaft wie *O. Warburg* u. *Wiesel*, sondern einen Hefemazerationssaft (*Lebedew*); dieser steht aber dem Preßsaft sehr nahe, zeigt vor allem auch die Flockungen durch organische Stoffe.

[4]) Biochem. Zeitschr. **52**, 226 u. 253 (1913); vgl. auch *Meyerhof*, Pflüg. Archiv **157**, 251 (1914).

Für die Theorie des Einflusses von Nichtelektrolyten auf die elektrokinetischen Erscheinungen und bei der Sensibilisierung ist vielleicht folgender Umstand wichtig, auf den *Meyerhof* hinweist: Es gilt für die Wirkung der organischen Stoffe nicht immer die Adsorptionsisotherme, sondern gerade bei der Sensibilisierung, der Koagulation des Hefepreßsaftes u. a. m. eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration des organischen Stoffes oder gar eine gegen die Konzentrationsachse konvexe. Es macht sich hier möglicherweise der Umstand geltend, daß eine Verdrängung des aktiven Elektrolyten durch den organischen Stoff stärker überwiegt als die Erniedrigung der Ladung unter dem Einfluß der Dielektrizitätskonstanten.

Ob das so verbreitete Auftreten autokatalytischer Vorgänge in der Natur mit dem autokatalytischen Verlauf zusammenhängen kann, den man vielfach bei der Koagulation und dem Adsorptionsrückgang beobachtet, wird besser später erörtert werden (vgl. S. 1037).

Das Peptisieren koagulierter Flocken hydrophober Sole.

Unter Peptisieren versteht man, wie schon gesagt, die Erscheinung, daß man die koagulierten Flocken eines Sols oder allgemeiner einen gegebenen festen Stoff durch geeignete Mittel in kolloide Lösung bringen kann. Quantitative Verfahren, das Peptisieren zu verfolgen, sind noch nicht ausgearbeitet. Man könnte an die Möglichkeit denken, daß man unter bestimmten Bedingungen des Rührens usw. die Geschwindigkeit feststellt, mit der Teilchen von einer gegebenen Maximalgröße entstehen; diese Größe könnte etwa auf Grund der Filtrierbarkeit durch geeignete Ultrafilter begrenzt sein. Einige qualitative Erfahrungen liegen vor bezüglich des Verhaltens der durch Elektrolyte koagulierten Flocken von Hydroxydsolen. Die pulverigen Teilchen, die sich bei der Flockung von Solen der Metalle, wie Gold, Silber, Platin usw. bilden, lassen sich selten durch Auswaschen mit reinem Wasser oder wäßrigen Lösungen peptisieren. Bei den Ausnahmen, die vorhanden sind, scheint es darauf anzukommen, daß auch organische Stoffe zugegen sind, und zwar ist es merkwürdigerweise in zwei Fällen derselbe chemische Stoff, nämlich die Zitronensäure bzw. das Zitration oder eine andere Zitratverbindung; denn es läßt sich die disperse Phase des nach *Carey Lea*[1]) hergestellten Silbersols — die man durch Reaktion von Silbernitrat mit Ferrozitrat herstellt — und die der kaliumzitrathaltigen Quecksilbersole nach *Nordlund*[2]) wieder

[1]) Loc. cit., S. 529.
[2]) Loc. cit., S. 551.

peptisieren. Auch Abkömmlinge der Zitronensäure sind wirksam, so das *Na*-Salz der Anhydromethylenzitronensäure (das als Citarin in den Handel kommt)[1]). Die Flocken, die aus Sulfidsolen koaguliert worden sind, lassen sich im großen und ganzen leichter peptisieren, und zwar namentlich durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser.

Sehr auffallend ist die glatte Peptisierbarkeit des Kongorubins: Ein durch Neutralsalz oder Säure in Blau umgeschlagenes Sol wird wieder rot, wenn man es mit der geeigneten Menge Wasser verdünnt[2]). Um eine ähnliche Erscheinung handelt es sich, wenn die Doppelbrechung in einem V_2O_5- oder Benzopurpurinsol (vgl. S. 568), die unmittelbar nach dem Verdünnen noch sehr stark ist, im Laufe der Zeit abnimmt.

Am besten bekannt ist das Peptisieren der Flocken von Hydroxydsolen. *Linder* und *Picton*[3]) haben Versuche an Fe_2O_3-Flocken angestellt, *Freundlich* und *Leonhardt*[4]) an Flocken von V_2O_5 und Mo_2O_5. Sie lassen sich alle durch Auswaschen mit reinem Wasser wieder kolloid in Lösung bringen. Für das Peptisieren vorteilhaft ist in jedem Fall, wenn eine möglichst kurze Zeit zwischen Flocken und Peptisieren verstreicht. Es kommt ferner stark auf die Natur des Ions an, das bei der Flockung in erster Linie wirksam gewesen ist. Flocken, die mit schwach koagulierenden Ionen koaguliert worden sind — den einwertigen anorganischen Anionen beim positiven Fe_2O_3-Sol, den einwertigen anorganischen Kationen bei den negativen V_2O_5- und Mo_2O_5-Solen —, lassen sich rasch und glatt durch Auswaschen mit Wasser wieder peptisieren. Es geht zunehmend schwerer, je stärker koagulierend die Ionen waren, also bei stark adsorbierbaren und hochwertigen Ionen. Ein halb quantitatives Bild des Verhaltens gibt die nachfolgende Tabelle: Die in ihr enthaltenen Versuche wurden folgendermaßen angestellt. Das Sol wurde mit Elektrolytlösung geflockt, die Flocken rasch abzentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit abgegossen. Die Flocken wurden dann in einem bestimmten Volumen Wasser aufgerührt. Blieben sie peptisiert, so heißt es in der Tabelle: »Koagulum wurde im 1. Aufguß peptisiert«; geschah dies nicht, so wurde von neuem abzentrifugiert, abgegossen, frisches Wasser zugegossen und geprüft, ob jetzt Peptisieren eingetreten war. Dies wurde so oft wiederholt, bis ein manchmal nur spurenhaftes Peptisieren beobachtet wurde.

Dies Verhalten läßt sich befriedigend aus dem Bau der koagulierten Flocken und den Eigenschaften der Vergröberungsgeschwindigkeit er-

[1]) *Vanino*, Kolloidzeitschr. **20**, 122 (1917).
[2]) *Wo. Ostwald*, Kolloidchem. Beiheft. **10**, 226 u. folg. (1919).
[3]) Journ. Chem. Soc. **87**, 1926 u. folg. (1905).
[4]) Loc. cit., S. 619.

Tabelle 127.

Peptisieren der durch verschiedene Elektrolyte koagulierten Flocken eines Mo_2O_5-Sols.

Koagulator	Peptisierung bei 18—20°						
$NaCl$	Koagulum	wurde	völlig	im	1.	Aufguß	peptisiert
NH_4Cl . . .	»	»	»	»	1.	»	»
KCl	»	»	»	»	2.	»	»
Anilinsulfat . .	»	»	»	»	1.	»	»
Guanidinnitrat .	»	»	»	»	2.	»	»
Morphinchlorid.	»	»	»	»	3.	»	»
$\frac{Tl_2SO_4}{2}$ . . .	»	»	spurenweise	»	7.	»	»
$Sr(NO_3)_2$ . . .	»	»	völlig	»	6.	»	»
$BaCl_2$[1] . . .	»	»	spurenweise	»	7.	»	»
$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$ . . .	»	»	»	»	7.	»	»
$Ce(NO_3)_3$ . . .	»	»	»	»	7.	»	»

klären[2]). Wenn bei der Koagulation die Einzelteilchen zu Doppel- und Vielfachteilchen zusammentreten, so heißt das nicht, daß sie als Einzelteilchen zu bestehen aufhören und ohne weiteres rasch verschmelzen. Das Gegenteil ist bekanntlich der Fall. Viele Erfahrungen (vgl. S. 625) sprechen dafür, daß sie mehr oder minder lange als Einzelteilchen im Verband der größeren Flocken weiter bestehen, und zwar nicht bloß, wenn sie amorph-fest, sondern auch wenn sie flüssig sind. Es seien nur einige Beispiele angeführt: Auf S. 471 wurde erwähnt, daß sich in schwachsaurer Lösung die Gummigutt- und Mastixteilchen der betreffenden Emulsionen reihenweise an der Wand anordnen und so ihren Durchmesser zu bestimmen erlauben, ohne zu verschmelzen. Das gleiche beschreibt *Powis*[3]) bei der Koagulation von Ölemulsionen, ein besonders wichtiger Fall, weil es sich hier ausgemacht um Tröpfchen handelt. Ebenso sieht man unter dem Ultramikroskop, daß bei der Koagulation in den entstandenen Flocken die ursprünglichen Einzelteilchen als solche zu erkennen sind. Dies ist besonders deutlich z. B. bei den Stäbchen des Vanadinpentoxydsols; man findet beim Flocken, wie sie sich bisweilen reihenweise aneinander legen

[1]) Auch die Ko. W. von $Sr(NO_3)_2$ und $BaCl_2$ waren merklich verschieden ($Sr(NO_3)_2$ 0,61 Millimol i. L., $BaCl_2$ 0,19 Millimol i. L.).

[2]) Siehe namentlich auch *Zsigmondy*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **89**, 210 (1914).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 194 (1915).

und vereinzelt noch schwingende Bewegungen ausführen. Auch bündelartige Haufen sind zu erkennen. Zwischen den Teilchen werden sich, wie *Zsigmondy*[1]) betont, ultramikroskopische Flüssigkeitshäutchen erhalten.

Beim Auswaschen wird der flockende Elektrolyt entfernt. Sobald man dabei zu einer so kleinen Konzentration gelangt, daß sie eine ausgesprochene Aufladung der Micellen bedingt, also in jenes Gebiet der ζ-c-Kurve, das dem Maximum entspricht (siehe Stück *ABC*, Kurve 2, Fig. 50), so bildet sich an den Teilchen in der äußerst dünnen Flüssigkeitshaut, die sie noch trennt, wieder die diffuse Doppelschicht völlig aus. Es ist natürlich auch möglich, daß andere in der Micelle ursprünglich enthaltene Elektrolyte die Aufladung hervorrufen. Die Ausbildung der Doppelschicht wirkt der Anziehung der Teilchen entgegen, genau wie sie ja ursprünglich schon dem Zusammentreten entgegen stand (vgl. S. 593). Die in den Flocken enthaltenen Einzelteilchen entfernen sich voneinander, die Anziehung wird weniger wirksam, die Molekularbewegung gewinnt die Oberhand und reißt die Teilchen aus dem Verband der Flocken.

In vielen Fällen genügt das Auswaschen des Elektrolyten allein nicht, sei es, daß er in kleinen Konzentrationen nicht genügend aufladend wirkt, oder daß die Micelle keine anderen Elektrolytreste enthält, die in diesem Sinne wirken können. Dann müssen andere Elektrolyte zugefügt werden, die ein hohes und ausgedehntes Maximum der ζ-c-Kurve haben. Das OH'-Ion, das sich in dieser Hinsicht besonders auszeichnet, ist deshalb bei negativ sich ladenden Teilchen ein vor allem erfolgreicher Peptisator. Man setzt etwas Alkali dem Wasser zu, wenn man Metalle durch Zerstäuben kolloid verteilen will (vgl. S. 700). Nach *Whitney* und *Blake*[2]) gelingt es, koagulierte Goldteilchen durch etwas Ammoniak zu peptisieren. Auch das Zitration ist in dem gleichen Sinne sehr wirksam (siehe S. 647). Sulfidteilchen werden durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien häufig peptisiert[3]). Wie bei negativ geladenen Teilchen das OH'-Ion, so ist bei positiv geladenen Teilchen das H'-Ion ein kräftiger Peptisator. *A. Mayer, Schaeffer* und *Terroine*[4]) beschreiben folgenden Versuch: Unter dem Ultramikroskop wurden durch Alkali die Amikronen eines Fe_2O_3-Sols zu Submikronen koaguliert; durch Zusatz von Säure konnten diese Submikronen wieder zu Amikronen aufgeteilt werden.

Daß sich die bei der Flockung wirksamen Ionen so stark bei dem Peptisieren geltend machen, hat folgende Ursache. Die Vergröberung der Flocken

---

[1]) Loc. cit., S. 625.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 134 (1904).
[3]) *Linder* u. *Picton*, Journ. Chem. Soc. **61**, 114 (1892).
[4]) Compt. rend. **145**, 918 (1907).

ähnelt weitgehend der Koagulation; es ist deshalb zu erwarten, daß die in kleinen Konzentrationen stark flockenden Ionen auch die Vergröberung stark begünstigen. Dafür spricht schon der Augenschein. Sowohl beim As_2S_3-Sol, wie beim Mo_2O_5- und V_2O_5-Sol sind die Flocken, die durch einwertige anorganische Kationen koaguliert sind, viel lockerer bzw. gallertartiger als die durch mehrwertige oder stark adsorbierbare Ionen koagulierten[1]). Man hat daher ein Recht zu glauben, daß sich die Teilchen der Flocken, die durch die schwach koagulierenden Ionen entstanden sind, weit weniger verschmolzen haben, als die mit stark koagulierenden Ionen entstandenen; die lockeren Flocken enthalten weit mehr trennende Flüssigkeitshäute als die dichteren. Das Peptisieren der dichten Flocken muß also entsprechend schwerer sein.

Es kommt noch ein zweiter Umstand hinzu. Auf S. 358 wurde darauf hingewiesen, wie sich infolge der Gestalt der Adsorptionsisotherme die schwach adsorbierbaren Ionen von einer Grenzfläche leicht wegwaschen lassen, die stark adsorbierbaren schwer. Auch dies muß sich hier geltend machen; die Schwierigkeit, die stark adsorbierbaren Ionen genügend vollständig und rasch zu entfernen, verhindert eine wirksame Aufladung.

Schließlich ist auch folgendes zu beachten: *Powis*[2]) weist darauf hin, wie für die Leichtigkeit des Peptisierens bei einwertigen anorganischen Ionen der Umstand wichtig ist, daß z. B. beim As_2S_3-Sol die Ladung der Teilchen bei der Koagulation mit $K^{\cdot}$-Ionen höher bleibt, als bei den mehrwertigen Kationen (vgl. S. 574). Eine von vornherein höhere Ladung erleichtert aber das Wiedererreichen der ursprünglichen höheren Ladung. Überhaupt werden die mehrfach (vgl. S. 635) erörterte Hydratationseinflüsse auch für das Peptisieren recht wesentlich sein.

Der Einfluß der Temperatur auf das Peptisieren läßt sich noch nicht eindeutig darstellen. Die Vergröberungsgeschwindigkeit hat häufig einen großen Temperaturkoeffizienten (vgl. S. 641). Danach könnte man erwarten, daß bei niedriger Temperatur entstandene und auf dieser Temperatur gehaltene Flocken sich langsamer vergröbern als bei höherer Temperatur, sich also auch leichter peptisieren lassen. Dies ist anscheinend

---

[1]) Dies Verhalten gilt anscheinend nicht allgemein. Beim Kongorubinsol [*Wo. Ostwald*, Kolloidchem. Beiheft. **10**, 228 (1919)] ist das durch Säuren erzeugte Koagulum viel lockerer als das mit Neutralsalzen erzeugte, obwohl die Säuren kleinere Ko. W. haben. Vielleicht macht sich hier der Umstand geltend, daß das Säurekoagulum Kongorubinsäure enthält, sich also von den mit Neutralsalzen erhaltenen Flocken stärker unterscheidet als bei vielen anderen Solen.

[2]) Loc. cit., S. 574.

nach einigen Versuchen von *Freundlich* und *Leonhardt* an Mo_2O_5-Solen der Fall: Bei 0—2° ließen sich die Flocken vielfach leichter peptisieren als bei 18—20°. Demgegenüber beschreibt *Wo. Ostwald*[1]) beim Kongorubinsol die Erscheinung, daß ein durch Elektrolytzusatz in Blau umgeschlagenes Sol durch Erwärmen wieder rot, also peptisiert wird, während es beim Abkühlen die blaue Farbe wieder annimmt. Hier würde also glatt und umkehrbar Steigerung der Temperatur das Aufteilen der Flocken begünstigen, Erniedrigung ein Vergröbern bedingen. Vielleicht beruht der Unterschied darauf, daß im Falle des Kongorubinsols nur wenige Micellen zu ganz kleinen Flocken zusammengetreten sind, während es sich beim Mo_2O_5-Sol darum handelt, daß die aus dem Sol ausgeschiedenen Flocken viele Micellen enthalten, die sich zu viel dichteren und größeren Körnern vergröbern. Wie oben (S. 642) schon erwähnt, trägt dies Verhalten des Kongorubinsols der Temperatur gegenüber die Schuld, daß seine Ko. W. mit der Temperatur ansteigen.

Schwieriger als koagulierte Flocken lassen sich Flüssigkeiten und feste Stoffe in Masse durch geeignete Elektrolyte peptisieren. Der Vorgang geht nicht von selbst vor sich. Man muß vielmehr die flüssige oder feste Phase recht fein mechanisch zerteilen, damit die aufladende Wirkung des peptisierenden Ions zur Geltung kommt. Bei Flüssigkeiten genügt es oft, sie durch Rühren kräftig zu emulgieren und als Peptisator in wäßriger Lösung OH'-Ion zu verwenden, vorausgesetzt, daß die Flüssigkeiten geneigt sind, sich negativ aufzuladen. Die OH'-Konzentration muß klein genug gewählt werden, weil man sich ja bei größeren außerhalb des Maximums der ζ-c-Kurve befindet, und das OH'-Ion dann umgekehrt wieder flockend wirkt. *Whitney* und *Straw*[2]) haben die günstigsten Konzentrationen für diesen peptisierenden Einfluß des OH'-Ions einmal bei Flüssigkeiten wie Terpentin, Carvon und Carven, bei festen Stoffen wie Ruß und Kaolin und beim Erzeugen einer kolloiden Silberlösung nach dem elektrischen Zerstäubungsverfahren (vgl. S. 700) verglichen. Die günstigsten Konzentrationen bewegten sich zwischen 0,2 und 80 Millimol i. L., ein Bereich, der bei so verschiedenen Stoffen nicht groß erscheint. Es spricht dies dafür, daß sich die Ausdehnung des Maximums der ζ-c-Kurve mit der Natur des flüssigen und festen Stoffes verhältnismäßig wenig ändert.

Eingehend hat auch *Gengou*[3]) den peptisierenden Einfluß von Zitration

[1]) Kolloidchem. Beiheft. **10**, 230 u. folg. (1919).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 325 (1907).

[3]) Arch. internat. d. physiol. **7**, 57 (1908); siehe auch *Brossa* u. *Freundlich*, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 328 (1915).

auf verschiedene feste Stoffe (Kohle, Ton, Kaolin, ZnS, $BaSO_4$ u. a.) untersucht. Er hat die Adsorption an $BaSO_4$ gemessen, für die die Adsorptionsisotherme gilt, die verdrängende Wirkung bei der Adsorption anderer Stoffe, von Farbstoffen u. a. m.

Auch bei der Herstellung von Quecksilbersolen, die man sowohl durch mechanisches Schütteln, wie durch Verdichten des Dampfs, wie durch elektrisches Zerstäuben herstellen konnte (vgl. S. 551), erwies sich Kaliumzitrat als besonders wirksamer Peptisator; das Optimum lag bei etwa 0,8 Millimol i. L.).

Beim Zitration ist man geneigt, seine Dreiwertigkeit als Ursache für diese Fähigkeit anzusehen. Aber es gibt auch einige einwertige organische Anionen, die sich in dieser Hinsicht auszeichnen. So scheint das Pikration ein besonders hohes Maximum der ζ-c-Kurve zu haben und deshalb leicht peptisierend zu wirken. Es gelingt, Blutkohle mit seiner Hilfe zu suspendieren, wobei wie immer ein Maximum der Wirkung bei einer gewissen Konzentration eintritt[1]). Das Pikration ist möglicherweise stark elektrotonisch (vgl. S. 580), und dies ist vielleicht der Grund für sein in vielen Beziehungen eigentümliches Verhalten. Denn auf einer besonders starken Adsorbierbarkeit beruht es nicht; manche Anionen (das Salizylation u. a.) sind stärker adsorbierbar, ohne daß sie solch auffallende Fähigkeit, zu peptisieren, zeigen. Ähnliches wie vom Pikration gilt für die Anionen einiger organischer Sulfosäuren, die gleichfalls bei verhältnismäßig geringer Adsorbierbarkeit stark peptisieren.

Sind feste Stoffe nicht von vornherein feinkörnig, wie Ruß oder Kaolin, so muß man sie sehr sorgfältig zerpulvern, wenn man sie peptisieren will[2]). Die Teilchen dürfen höchstens einen Durchmesser von 1 μ haben. Es ist dies die Größe, bei der sich ja die Molekularbewegung und das Anwachsen der Löslichkeit infolge der Krümmung bemerkbar macht[3]). Das mechanische Zerkleinern kann noch durch chemische Wirkungen unterstützt werden, wenn diese die Oberfläche des festen Stoffes so aufrauhen, daß dessen kleine Teilchen durch peptisierende Einflüsse weiter aufgeladen und abgerissen werden. Hierauf beruhen wohl zum Teil die Verfahren, bei denen man feste Stoffe durch abwechselndes Anätzen mit Säuren

---

[1]) *Freundlich*, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 462 (1907).

[2]) Neuerdings hat *Plauson* [Chem.-Ztg. **44**, 553, 565 (1920), Zeitschr. f. angew. Chem. **34**, 469, 473 (1921)] eine sog. Kolloidmühle beschrieben, eine mechanische Vorrichtung, um feste Stoffe kolloid zu verteilen und zu peptisieren; es wird eine Schlagmühle verwandt und bei Gegenwart des Dispersionsmittels vermahlen.

[3]) siehe *v. Weimarn*, Kolloidzeitschr. **4**, 123, 198 (1909).

und Laugen oder auch anderen Reagentien zu peptisieren vermag (vgl. S. 707).

Bisher wurde der Standpunkt vertreten, daß die aufladende Wirkung der Ionen, wie sie sich im Maximum der ζ-c-Kurve äußert, wesentlich für die peptisierende Wirkung verantwortlich ist. *Nordlund*[1]) beschreibt nun eine merkwürdige Veränderung von Teilchen eines Quecksilbersols durch peptisierende Elektrolyte, die es fast als fraglich erscheinen lassen, ob sie allein durch eine Aufladung bedingt sein kann: Quecksilbersole, die wenig oder keine peptisierenden Elektrolyte, wie Zitrate oder Ammonsalze, enthalten, oxydieren sich verhältnismäßig rasch an der Luft; diese Oxydation wird durch die erwähnten peptisierenden Elektrolyte stark gehemmt, ja anscheinend völlig unterbunden. Man möchte fast an eine chemische Veränderung denken, wenn nicht doch die vollkommene Beschlagnahme der Oberfläche durch die Elektrolyte die Adsorption des Sauerstoffs verhindert, die wahrscheinlich die Vorstufe einer solchen Oxydation ist. Es würde sich dann um eine grundsätzlich ähnliche Erscheinung handeln, wie sie *Marc* bei der Hemmung der Kristallisation durch adsorbierte Stoffe beobachtet hat (vgl. S. 460). Je hydrophiler ein Sol ist, um so mehr wird man mit einer mehr chemischen Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, einer Hydratation, beim Peptisieren rechnen, kurz mit den Einflüssen, die für die Bildung der Lösungsmoleküle wahrhaft gelöster Stoffe maßgebend sind.

Das Peptisieren beim Auftauen gefrorener Sole.

Das Verhalten der Flocken lyophober Sole beim Gefrieren und Wiederauftauen entspricht weitgehend dem Verhalten von Flocken, die man durch Elektrolyte erzeugt hat. Läßt man ein Sol gefrieren, so wird es im allgemeinen konzentrierter, auch an den Elektrolyten und an anderen Fremdstoffen. Es kann daher die erste kritische Ladungsgrenze unterschritten werden und das Sol ausflocken. Möglich ist es, daß die ursprüngliche Elektrolytkonzentration hierzu nicht genügt. Dann tritt dies nur in geringem Maße ein, und die Kolloidteilchen bleiben zwischen den jeweils anschießenden Eiskristallen verteilt. Daß sie aber dichter aneinander gelagert sind als im ursprünglichen Sol, ist wohl stets anzunehmen. Zwischen den dichter gedrängten oder in den Flocken enthaltenen Einzelteilchen werden äußerst feine gefrorene Häutchen des Dispersionsmittels sein. Aber dieser Zustand eines Feingerüsts von Eiskristallen entspricht keinem Gleichgewicht. Die feinen Kristalle werden sich vergröbern, die zwischen ihnen lagernden

[1]) Loc. cit., S. 551.

Teilchen hinausdrängen, zusammenpressen und deren weiteres Verschmelzen begünstigen. Es ist das dieselbe Erscheinung, wie sie auf S. 451 bei der nachträglichen Vergröberung von fremdstoffhaltigen Benzophenonschmelzen beschrieben wurde, die ihrerseits zu den Erscheinungen der Vergröberung und des Adsorptionsrückganges gehört. Das Verschmelzen der Teilchen und ihre weitere Vergröberung wird ferner in der gleichen Weise von der Natur und Konzentration der im Sol enthaltenen Elektrolyte abhängen, wie es bei dem Adsorptionsrückgang (vgl. S. 622) geschildert wurde.

Taut man nun verhältnismäßig bald nach dem Gefrieren wieder auf, zu einer Zeit, da die feinen trennenden Eishäute noch vorhanden sind, so sind die wenig verschmolzenen Teilchen durch Flüssigkeitshäute gesondert und können beim weiteren Schmelzen des Eises und dem dadurch bedingten Verdünnen der Lösung aufgeladen und peptisiert werden. Dies gilt namentlich auch, wenn keine stark koagulierenden Elektrolyte vorhanden sind. Wartet man aber mit dem Auftauen längere Zeit, so können die Teilchen so stark verschmolzen sein, daß sie nicht mehr zu peptisieren sind. Sole, deren disperse Phase nach einer Elektrolytflockung gut peptisiert wird, werden sich auch beim Auftauen gut peptisieren lassen, namentlich wenn man keine zu lange Zeit nach dem Gefrieren verstreichen läßt.

Die Erfahrung bestätigt diese Erwartungen durchaus. Ein planmäßiger Vergleich des Peptisierens nach einer Elektrolytkoagulation mit dem bei dem Wiederauftauen liegt allerdings nicht vor. Aber alles spricht dafür, daß Flocken, wie die der Metalle, die auch sonst schwer zu peptisieren sind, auch beim Auftauen schwer kolloid in Lösung zu bringen sind, während dies bei den leicht peptisierbaren Flocken der Hydroxydsole viel glatter geht[1]). Das auch sonst leicht peptisierbare Silber nach *Carey Lea* läßt sich auch beim Auftauen verhältnismäßig gut peptisieren[2]). Ebenso gilt es allgemein, daß man eher wieder ein Sol erhält, wenn man kurze Zeit nach dem Gefrieren auftauen läßt, als wenn man damit längere Zeit

---

[1]) *Ljubawin*, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **21**, 397 (1889); zit. n. Ber. d. deutsch. chem. Ges., Referat. **22**, 727 (1889); *E. A. Schneider*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2242, 2244 (1891); *Linder* u. *Picton*, Journ. Chem. Soc. **67**, 73 (1895); *Bredig*, Anorgan. Ferm., S. 28 (1901); *Gutbier*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 292 (1902); namentlich *Lottermoser*, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 462 (1907); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 3976 (1908); *Bobertag*, *Feist* u. *H. W. Fischer*, ebendort **41**, 3675 (1908); *Gutbier* u. *Flury*, ebendort **41**, 4259 (1908).

[2]) *Prange*, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **9**, 126 (1900).

wartet[1]). Will man beim analytischen Arbeiten die Teilchen einer kolloiden Lösung vergröbern und filtrierbar machen, so kann man dies vielfach auch durch völliges Durchfrieren und Wiederauftauen erreichen[2]).

Man findet mehrfach die Angabe[3]), daß Elektrolyte notwendig sind, damit sich die beim Gefrieren ausgeschiedenen Flocken wieder peptisieren. Dies liegt einmal wohl daran, daß bei sehr elektrolytarmen Solen die vorhandene Elektrolytmenge nicht genügt, um die Flocken wieder genügend aufzuladen. Zum Teil handelt es sich bei den betreffenden Angaben auch um Sole mit verhältnismäßig großen Elektrolytmengen und kleinen Mengen der dispersen Phase (z. B. nicht dialysierte Fe_2O_3-Sole oder Selensole mit überschüssiger seleniger Säure). Derartige Sole stehen den hydrophilen schon weit näher und es kommt merkbar auf Fragen der Hydratation an.

Die Wechselwirkung zweier lyophober Sole.

Vermengt man zwei Sole miteinander, deren Micellen bei gleichem Ladungssinn verschiedene chemische Zusammensetzung haben, so hat man in der Mehrzahl der Fälle keine auffallende Veränderung gefunden. Allerdings ist neuerdings beobachtet worden[4]), daß ein negatives As_2S_3-Sol durch ein gleichfalls negatives amikronisches Schwefelsol (nach *Odén*) getrübt und geflockt wird, und daß die Ko. W. der gemischten Sole niedriger liegen als die der reinen. Wahrscheinlich handelt es sich hier um einen besonderen Fall, nicht um ein Beispiel für ein allgemeines Verhalten. Wie später (vgl. S. 850) ausgeführt wird, ist für die Beständigkeit des Schwefelsols die Gegenwart einer kleinen Menge Pentathionsäure notwendig. Diese wird aber durch Schwefelwasserstoff zersetzt (vgl. S. 850), der in gewissen Mengen, allein schon infolge der Hydrolyse, im As_2S_3-Sol vorhanden ist. Die Wechselwirkung zwischen diesem H_2S und der Pentathionsäure des Schwefelsols ist es, die die Beständigkeitsbedingungen des Solgemisches verändert.

Es ist aber zu beachten, daß es Fälle gibt, in denen jedenfalls gleich geladene Teilchen zusammentreten. Dies trifft einmal für jedes Sol zu, das mit einem Elektrolyten koaguliert worden ist und dessen Teilchen unterhalb des ersten kritischen Potentials noch Ladungen tragen. Von

---

[1]) *Lottermoser*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 3976 (1908); *Bredig* u. *A. March*, *van Bemmelen*-Festschrift, S. 345 (1910); *R. Emslander*, Der Einfluß des Gefrierens auf Selenhydrosole. Diss., Stuttgart, 1913. S. 21.

[2]) *Gutbier* u. *Flury*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 4260 (1908).

[3]) Z. B. *Lottermoser*, *Gutbier* u. *Flury*, loc. cit. unter [1]) vorige Seite; *R. Emslander*, loc. cit. unter [1]).

[4]) *Freundlich* u. *Nathansohn*, Kolloidzeitschr. **28**, 258 (1921).

den Teilchen eines Goldsols ist es ferner bekannt, daß sie auch durch amphotere, oder schwach negative Adsorbentien, wie Tierkohle u. a., adsorbiert werden[1]).

Über Sole verschiedener Art mit gleich geladenen Teilchen, die beim Vermengen nicht koaguliert werden, ist noch folgendes zu bemerken: Die Flocken, die beim Koagulieren eines derart gemischten Soles durch Elektrolyte auftreten, enthalten, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, Einzelteilchen beider Sole. Allerdings sind die Versuche noch nicht eingehend genug, um zu entscheiden, ob nicht unter Umständen noch eine Trennung der Teilchen durch die Koagulation statthat. Ist dies nicht der Fall, so wird dadurch einmal die Erfahrung bestätigt, daß die Ladung der Micellen verschiedener stofflicher Zusammensetzung ursprünglich nur wenig verschieden ist (vgl. S. 537); es wäre ferner ein Zeichen dafür, daß sich die Teilchen bezüglich ihres Adsorptionsvermögens gegenüber dem wirksamen Ion nicht stark unterscheiden.

Auf diesem gemeinsamen Ausflocken gleich geladener Teilchen beruht die in der analytischen Chemie wohlbekannte Tatsache, daß die Metallhydroxyde eine starke Neigung haben, gemeinsam auszufallen, und daß ein Hydroxyd ein anderes mitreißt, unter Bedingungen, unter denen es sonst in Lösung verbleibt.

Besser bekannt sind die Erscheinungen, die man beobachtet, wenn zwei Sole mit entgegengesetzt geladenen Teilchen miteinander vermischt werden. Sie sind namentlich von *W. Biltz*[2]) erforscht worden. Sind die Teilchen je des einen Sols in ausgesprochenem Überschuß, so tritt keine Flockung ein. Das Sol zeigt durchaus die Farbe und das sonstige Verhalten desjenigen Sols, dessen Teilchen im Überschuß sind, wenn es auch durchweg trüber erscheint. Die Teilchen des im Überschuß anwesenden Sols verdecken die im Unterschuß vorhandenen. Dies äußert sich z. B. darin, daß bei der Kataphorese alle Teilchen zu dem Pole wandern, dessen Ladung dem der überschüssig vorhandenen Teilchen entgegengesetzt ist. *L. Michaelis* und *Pincussohn*[3]) konnten dies Verhalten unmittelbar sichtbar machen, indem sie eine Mastixemulsion und eine Indophenonsuspension vermengten; die Mastixteilchen erschienen weiß, die Indophenonteilchen rot. Wurde Mastix im Überschuß zu Indophenon zugesetzt, so waren im Ultramikroskop nur weiße Teilchen zu sehen.

Zwischen den beiden Grenzfällen, in denen je das eine Sol ausgesprochen

---

[1]) *Zsigmondy*, Kolloidchemie. 3. Auflage 1920. S. 94.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1095 (1904); dann auch *Neisser* u. *U. Friedemann*, loc. cit., S. 588.

[3]) Biochem. Zeitschr. **2**, 251 (1906/07).

im Überschuß vorhanden ist, findet sich ein mittleres Gebiet, in dem das Gemenge beider Sole vollständig oder teilweise ausflockt. Die nachfolgende Tabelle, Versuchen *Billiters*[1]) entnommen, läßt dies Verhalten erkennen;

Tabelle 128.
Koagulation von As_2S_3-Sol durch Fe_2O_3-Sol.

mg Fe_2O_3 in 10 ccm des Gemisches	mg As_2S_3 in 10 ccm des Gemisches	Bemerkungen
0,61	20,3	Trübung wandert zur *Anode*
6,08	16,6	Sofort Flockung; Rest wandert zur *Anode*
9,12	14,5	Nahezu völlige Flockung
15,2	10,4	Sofort Flockung; Rest wandert zur *Kathode*
24,3	4,14	Nach einiger Zeit feine Trübung; wandert zur *Kathode*
27,4	2,07	Keine Veränderung; die Teilchen wandern zur *Kathode*

sie zeigt auch die obenerwähnte Umkehr des kataphoretischen Wanderungssinnes, wenn das zweite Sol der Zahl der Teilchen nach die Oberhand gewinnt. *Ellis*[2]) hat nachgewiesen, daß man es bei der Flockung einer Ölemulsion durch ein Fe_2O_3-Sol mit ähnlichen Verhältnissen zu tun hat wie bei der Koagulation durch Elektrolyte. Bei Zusatz des positiven Fe_2O_3-Sols zu einer negativen Ölemulsion werden die Öltröpfchen entladen und bei noch größerem Fe_2O_3-Zusatz positiv aufgeladen. Flockung tritt bei Unterschreiten eines gewissen kritischen Potentials ein; es betrug — 0,045 Volt, wenn man von der negativen Seite kam, etwa + 0,03 Volt von der positiven Seite. Die positiven Teilchen entladen also die negativen. Diese Entladung folgt nicht ohne weiteres daraus, daß die Teilchen eben entgegengesetzt geladen sind; denn es sind ja nicht freie geladene Teilchen, sondern jedes ist mit einer Doppelschicht umhüllt. Aber diese Doppelschicht ist diffus, und wie dieser Umstand die Kataphorese bedingt, so muß er auch zu einer Entladung führen, wenn sich die entgegengesetzt geladenen Teilchen genügend nähern. Die weitgehend entladenen Teilchen verhalten sich dann ebenso wie die durch Elektrolyte entladenen Teilchen: Sobald die erste kritische Ladungsgrenze unterschritten ist, tritt das Flocken ein, weil kein Einfluß mehr dem Aneinanderhaften der Teilchen entgegensteht. Da es nicht darauf ankommt, daß sich die Teilchen völlig neutralisieren, sondern bereits eine gewisse Entladung genügt, so findet man eine vollständige Koagulation nicht bloß bei einem einzigen scharfen Mengen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 142 (1905).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 145 (1915).

verhältnis der Teilchen, sondern in dem verhältnismäßig größeren Bereich verschiedener Mengenverhältnisse (siehe Tab. 128). Die Koagulation wird wahrscheinlich besonders schnell sein, wenn sich die Teilchen möglichst scharf neutralisieren.

Trifft diese Anschauung zu, daß es in erster Linie auf eine gegenseitige Entladung der Teilchen ankommt, so sollte im Optimum der Flockung — bei einem Mengenverhältnis von 9,12 Fe_2O_3 zu 14,5 As_2S_3 in Tab. 128 — die gesamte Ladung der im Solgemisch enthaltenen positiven Teilchen gleich der gesamten Ladung der negativen sein. Diese Folgerung ist noch nicht streng geprüft worden. Sie setzt voraus, daß man außer diesem Optimum auf Grund der Kataphorese die Ladung und auf Grund ultramikroskopischer Beobachtungen die Zahl der Teilchen kennt. Die Zahl läßt sich aber bei den positiven Hydroxydsolen, die man verwendet hat und hat verwenden müssen, schwer bestimmen, weil sie reich an Amikronen sind.

Folgende Erfahrungen sprechen zugunsten dieser Auffassung: Beim Koagulationsoptimum erfordert die Menge der dispersen Phase A^- eines negativen Sols die Mengen A_1^+, B_1^+, C_1^+.... verschiedener positiver Sole; die Menge B^- eines zweiten negativen Sols erfordert von den gleichen positiven Solen die Mengen A_2^+, B_2^+, C_2^+.... Handelt es sich nur um ein Neutralisieren, so sollte

$$\frac{A_1^+}{A_2^+} = \frac{B_1^+}{B_2^+} = \frac{C_1^+}{C_2^+} \cdots$$

sein; denn trüge die Menge B^- die doppelte Ladung, so müßte die Menge A_2^+, B_2^+, C_2^+.... doppelt so groß sein wie A_1^+, B_1^+, C_1^+.... Tab. 129 enthält Messungen solcher Mengen A_1^+, B_1^+, C_1^+... nach Versuchen von *W. Biltz* und unveröffentlichten Versuchen von *Pape*. Von einer Gleichheit der Verhältnisse $\frac{A_1^+}{A_2^+}$ usf. darf man nicht sprechen; wenn man aber bedenkt, wie stark und rasch sich namentlich bei frischen Solen Ladung und Teilchenzahl ändern können (vgl. S. 627), und daß man diesen Umstand kaum oder gar nicht berücksichtigt hat, so kann der vorhandene Parallelismus zugunsten der erörterten Auffassung ausgelegt werden. Im Einklang mit ihr steht ferner die von *Galecki* und *Kastorskij*[1]) erwähnte Tatsache, daß ein amikronisches Goldsol eine größere Menge eines Fe_2O_3-Sols zum Erreichen des Koagulationsoptimums erfordert, als ein mehr submikronisches; die Fläche der Teilchen war beim amikronischen Sol größer, während die Ladung der Flächeneinheit nahezu die gleiche war. Sie beob-

[1]) Kolloidzeitschr. **13**, 143 (1913).

achteten übrigens auch unmittelbar die gegenseitige Koagulation zweier Sole unter dem Ultramikroskop.

Tabelle 129.

Mengenverhältnisse der Micellen positiver Sole beim Koagulationsoptimum.

Positives Sol	Verhältnis der Micellenmengen positiver Sole			
	nach Versuchen von *W. Biltz*		von *Pape* bei der völligen Koagulation	
	von 28 mg Sb_2S_3 bzw. 24 mg As_2S_3	von 28 mg Sb_2S_3 bzw. 1,4 mg *Au*	von 10 mg Sb_2S_3 bzw. 10 mg As_2S_3	von 10 mg V_2O_5 von 10 mg As_2S_3
Fe_2O_3-Sol	$\frac{32}{13} = 2{,}5$	$\frac{32}{3} = 10{,}7$	$\frac{7{,}5}{2{,}0} = 3{,}8$	$\frac{33{,}1}{2{,}0} = 16$
Cr_2O_3-Sol	$\frac{3{,}0}{0{,}5} = 6$	$\frac{3{,}0}{0{,}3} = 10$	$\frac{1{,}3}{0{,}3} = 4{,}3$	$\frac{9{,}6}{0{,}3} = 32$
Al_2O_3-Sol	$\frac{2{,}0}{2{,}0} = 1$	$\frac{2{,}0}{0{,}1 - 0{,}2} = 13$		
ThO_2Sol	$\frac{20}{6} = 3{,}3$	$\frac{20}{2{,}5} = 8$		
CeO_2-Sol	$\frac{11}{4} = 2{,}7$	$\frac{11}{4} = 2{,}7$		
ZrO_2-Sol	$\frac{6{,}5}{2} = 3{,}2$	$\frac{6{,}5}{1{,}6} = 4$		

Man kann natürlich auch mit der Möglichkeit rechnen, daß außer der gegenseitigen Neutralisation noch eine spezifische Adsorption zwischen den Teilchen wirksam ist[1]). Es wäre dann nicht notwendig, daß das Mengenverhältnis, dem gleiche Ladungen entsprechen, für das Koagulationsoptimum maßgebend ist. Dies würde noch infolge des Adsorptionsvermögens auf ein anderes Mengenverhältnis verschoben werden. Möglicherweise sind die Abweichungen vom erwarteten Verhalten in Tab. 129 hierauf zurückzuführen.

Die gegenseitige Adsorption entgegengesetzt geladener Kolloidteilchen läßt sich nun ohne weiteres mit der Adsorption der dispersen Phase lyophober Sole durch Adsorbentien wie Kaolin, Fasertonerde u. a. vergleichen. Derartige Versuche haben ergeben[2]), daß eine Adsorption

[1]) *Bancroft*, Journ. Phys. Chem. **19**, 362 (1915).

[2]) *Freundlich* u. *Poser*, Kolloidchem. Beiheft. **6**, 311 u. folg. (1914); *Carli*, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 263 (1913); ferner *W. Biltz* [Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1766 (1904)], der die Aufnahme der Micellen verschiedener hydrophober Sole durch Seide untersucht hat, allerdings in der Siedehitze.

im gewöhnlichen Sinne vielfach nicht aufzutreten scheint. Das ganze Verhalten ist wiederum derart, als käme es auf die Neutralisation der entgegengesetzten Ladungen von Adsorbens und disperser Phase an. Positive Kolloidteilchen werden nur durch negative Adsorbentien aufgenommen, so z. B. Fe_2O_3-Teilchen durch Bolus, nicht durch Fasertonerde; negative werden umgekehrt nur durch positive Adsorbentien aufgenommen, so z. B. As_2S_3-Teilchen durch Fasertonerde, nicht durch Bolus. Nur die amphotere Kohle nimmt beide auf. Aber in allen Fällen, auch bei der Kohle, gilt keine Adsorptionsisotherme, die aufgenommene Menge ist vielmehr konstant und unabhängig von dem Gehalt der Lösung, wie es bei einer Neutralisation der Fall sein sollte. Eine Sättigung ist unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, wie klein bei dem hohen Molargewicht der Micellen ihre molare Konzentration in der Lösung ist. Als Beispiel mag Tabelle 130 gelten, die Messungen über die Aufnahme von As_2S_3-Teilchen durch Fasertonerde und von Fe_2O_3-Teilchen durch Bolus und Blutkohle enthält.

Tabelle 130.

Aufnahme der Micellen hydrophober Sole durch verschiedene Adsorbentien.

Gehalt der Sole nach der Adsorption mg i. L.	Pro g Adsorbens aufgenommene Menge der Micellen in mg
Aufnahme der Micellen eines As_2S_3-Sols durch Fasertonerde	
1080	16,9
2941	16,6
6342	17,0
Aufnahme der Micellen eines Fe_2O_3-Sols durch Bolus	
162	6,65
256	6,05
486	6,6
488	7,3
949	6,95
Aufnahme der Micellen eines Fe_2O_3-Sols durch Blutkohle	
155	9,0
284	7,5
480	8,2
1126	6,7
1220	7,5
1246	8,2

Die von *Vanino*[1]) gefundene Wechselwirkung zwischen $BaSO_4$ und kolloiden Lösungen — man kann solche des *Au*, *Ag*, As_2S_3 durch Schütteln damit entfärben — beruht auf nichts anderem als der eben geschilderten Aufnahme; $BaSO_4$ ist in reinem Wasser und auch noch in schwach alkalischer Lösung positiv[2]), die Sole, um die es sich handelt, sind negativ.

Auch das Verhalten, wenn Teilchen des einen Sols im Überschuß sind, ist von diesem Standpunkt aus durchaus verständlich. Die im Unterschuß befindlichen Teilchen werden von entgegengesetzt geladenen neutralisiert. Von diesen bleibt aber ein großer Überschuß übrig, und diese überschüssig vorhandenen Teilchen können sich anlagern, wenn sie mit entladenen Teilchen zusammentreffen und sie wieder aufladen, unter Umständen bis oberhalb der kritischen Ladung. Bleiben diese durch das Aneinanderlagern vergröberten Flocken klein genug, um eine lebhafte Molekularbewegung auszuführen, so bleiben sie kolloid in Lösung. Sonst setzen sie sich ab, und man hat den Fall einer teilweisen Koagulation.

Das eben beschriebene einfache Verhalten, daß nur entgegengesetzt geladene Micellen durch ausgesprochen heteropolare Adsorbentien wie Tonerde und Bolus aufgenommen werden, gilt möglicherweise nicht so allgemein, wie hier zunächst angenommen wurde. Es wurde schon oben S. 656 betont, daß auch Teilchen gleicher Ladung zusammentreten können. Ferner ist zu berücksichtigen, daß je hydrophiler die Sole sind, mit denen man es zu tun hat, um so mehr auch eine gewöhnliche Adsorption ihrer Micellen durch Adsorbentien gleicher Ladung auftreten kann. So fand *W. Biltz*[3]), daß die Teilchen des negativen V_2O_5-Sols durch die amphotere Seide, die des gleichfalls negativen Molybdänblausols durch die Seide und durch die sicher negative Baumwolle — und auch durch das positive Al_2O_3 — nach der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme aufgenommen werden, ganz ebenso wie die Teilchen einer Benzopurpurinlösung durch Baumwolle adsorbiert werden.

Bei der Wechselwirkung entgegengesetzt geladener Sole ist die Art und Weise des Vermischens, die Schnelligkeit vor allem, mit der es geschieht, überaus wichtig. Setzt man das zweite Sol ganz allmählich hinzu, so muß man ja notwendig das Mengenverhältnis des Koagulationsoptimums durchschreiten, und das Solgemisch flockt aus. Wenn man erreichen will, daß das zweite Sol, im Überschuß zugesetzt, die Teilchen des anderen ver-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 662 (1902). Siehe ferner *Zsigmondy*, Kolloidchemie, 3. Aufl. S. 172—173 (1920).

[2]) Nach noch unveröffentlichten Versuchen von *Gyemant*.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2963 (1905); ferner ebendort **37**, 1766 (1904).

deckt, so muß man es schnell zusetzen, so daß die Zeit, in der das Mengenverhältnis dem Koagulationsoptimum entspricht, möglichst kurz ist. Ebenso nötig ist, daß das Durchmischen recht gleichmäßig geschieht; sonst bedingen örtliche Verschiedenheiten im Gehalt, daß etwa auch bei dem Koagulationsoptimum die Teilchen keineswegs alle gleichmäßig weit entladen sind.

Das gegenseitige Flocken entgegengesetzt geladener Sole ist gleichfalls eine wichtige, verbreitete Erscheinung. So spielt bei dem oben (vgl. S. 644) erwähnten Klären von Abwässern durch Ferrisalze die Koagulation durch das kolloid geladene Ferrihydroxyd kaum eine geringere Rolle als der Einfluß des Ferriions[1]). Auch die neuerdings therapeutisch so vielfach angewandte Behandlung mit Kohle oder Bolus beruht, wenigstens zum Teil, auf einer Adsorption der Bakterien durch diese Adsorbentien, also auf einer Erscheinung, die zu dieser Gruppe von Vorgängen gehört. Allerdings wird man das Verhalten der Bakterien in Suspension meist mehr als hydrophil ansehen, weniger als hydrophob (vgl. S. 833). Damit hängt vielleicht zusammen, daß bei ihrer Aufnahme durch Adsorbentien anscheinend der Einfluß der Ladung zurücktritt gegenüber einem allgemeinen, starken Adsorptionsvermögen; die Kohle sticht wieder besonders hervor, und es besteht eine gewisse Symbasie mit der Adsorption von Methylenblau[2]).

Flockung lyophober Sole im elektrischen Strom.

Bei der Kataphorese hydrophober Sole beobachtet man, wie die Teilchen zu dem einen Pole wandern, die negativen zur Anode, die positiven zur Kathode, und dort ausgeflockt werden. Offenbar werden sie an der Elektrode entladen, und es vollziehen sich dann dieselben Vorgänge wie bei der Koagulation durch Elektrolyte. Daneben spielen auch andere Umstände eine Rolle. Durch die Elektrolyse können Ionen entstehen, die stärker flocken, oder die Konzentration schon vorhandener Ionen wird so erhöht, daß dies zur Koagulation führt[3]). Schließlich besteht noch die Möglichkeit, daß die Teilchen zum Teil etwa durch solche Ionen umgeladen werden und sich dann gegenseitig flocken. Schon geringe Potentialdifferenzen genügen, um diese Erscheinung hervorzurufen. *W. Biltz*[4]) hat

[1]) Siehe *W. Biltz* u. *Kröhnke*, Zeitschr. f. angew. Chemie **28**, 883 (1907).

[2]) Siehe *Bechhold*, Kolloidzeitschr. **23**, 35 (1918). Er untersuchte Staphylokokken und Bacterium coli.

[3]) Siehe z. B. *Schmauß*, Ann. d. Physik (4), **18**, 628 (1905).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 567 (1908).

in Sole zwei verschiedene Metalle getaucht, die außen zu einem metallischen Kreis geschlossen waren, und hat schon bei verhältnismäßig so wenig in der Spannungsreihe verschiedenen Metallen, wie Zink und Eisen, eine baldige Flockung eines Fe_2O_3-Sols beobachtet. Meist flockten bei diesen Versuchen die Micellen aus, noch ehe sie den einen Pol erreicht hatten. Daß aber die Kataphorese bedeutsam ist, ersieht man daraus, daß sich die Teilchen bei positiven Solen dem edleren Metall zu, die der negativen Sole dem unedleren Metall zu absetzen.

Auf dieser Koagulation durch den elektrischen Strom beruht eine merkwürdige und wichtige Erscheinung, die von *Fichter* zuerst beobachtet, von Frl. *Sahlbom*[1]) näher untersucht worden ist. Unterwirft man Sole der Kapillaranalyse, indem man sie in trockenen Filtrierpapierstreifen aufsteigen läßt, so steigen negative Sole so hoch wie das reine Wasser, positive werden dagegen unmittelbar über der Eintauchstelle zu einem dicken Gel koaguliert, während das reine Wasser höher steigt. Es beruht dies nicht auf der eben erörterten Flockung entgegengesetzt geladener Kolloide, denn wenn man das Papier zuerst mit reinem Wasser durchtränkt und es dann in das positive Sol taucht, so werden seine Teilchen nicht koaguliert, es wird nur eine sechs- bis achtfach kleinere Menge vom Papier adsorbiert. Die negativen Sole steigen im befeuchteten Papier auch nicht hoch, da dieses Aufsteigen ja darauf beruht, daß die Kolloidteilchen mit der Flüssigkeit emporgeführt werden. Das Eindringen der Flüssigkeit in das trockene Papier ist also sowohl für das Aufsteigen der negativen Sole wie für die Koagulation der positiven wichtig. Andere mit feinen Poren durchsetzte Gebilde verhalten sich ebenso wie das Papier, so z. B. Röhren, die mit Quarzsand, Schellack oder Schwefelkörnchen gefüllt sind, ja einfache Glaskapillaren mit einem Durchmesser von weniger als 0,15 mm tun es auch. Taucht man die trockene Kapillare in ein positives Sol — etwa ein Fe_2O_3-Sol —, so entstehen sofort in der Spitze Flocken, negative Sole steigen einfach in der Kapillare empor. Es sei noch bemerkt, daß die Kapillaren des Papiers natürlich fein genug sind, um zu erlauben, daß man die Erscheinung als gleichartig ansieht; sie hatten im Durchschnitt einen Durchmesser von etwa 0,05 mm.

Frl. *Sahlbom* erklärt die Erscheinung mit Recht folgendermaßen: Beim Eindringen des Sols in das trockene Papier entsteht ein Strömungsstrom. Dessen Potential treibt die Kolloidteilchen durch Kataphorese an die Wand der Kapillare, wo sie in der eben betrachteten Weise koaguliert

[1]) Kolloidchem. Beiheft. **2**, 79 (1910).

werden, vorausgesetzt, daß sie entgegengesetzt geladen sind. Da die Wandschichten der in Frage kommenden Stoffe, wie Papier, Quarz usw., negativ geladen sind, so werden die Teilchen positiver Sole koaguliert. Die Teilchen negativer Sole können unter diesen Versuchsbedingungen nicht entladen und ausgeflockt werden. Im Einklang mit dieser Auffassung steht die Tatsache, daß Säuren das Aufsteigen der positiven Sole begünstigen. Einmal peptisieren sie, verkleinern also die Teilchen und laden sie stärker auf; dann verringern sie die Ladung der Wand, ja können sie unter Umständen umladen, lauter Umstände, die der Ausflockung beim Eindringen der Flüssigkeit ins Papier entgegenstehen.

Diese Kapillaranalyse bildet ein handliches Mittel, um rasch zu entscheiden, ob man ein positives oder negatives Sol vor sich hat, vorausgesetzt, daß die Menge disperser Phase nicht so klein ist, daß die bloße Adsorption durch das Papier das Aufsteigen bei einem negativen Sol verdecken kann.

Daß dies Verfahren nur mit einer gewissen Vorsicht angewandt werden darf, betonen *Thomas* und *Garrard*[1]) mit Recht. Sie fanden einerseits, daß sehr verdünnte Fe_2O_3- und Cr_2O_3-Sole in Filtrierpapier aufsteigen können, sehr konzentrierte von As_2S_3 koaguliert werden. Dies konnte bestätigt werden: Ein verdünntes, (auf Grund der Kataphorese) positives Fe_2O_3-Sol zeigte ein merkbares Ansteigen, ein konzentriertes negatives V_2O_5-Sol wurde unmittelbar über der Eintauchgrenze stark koaguliert. Ein solches Verhalten läßt sich erwarten; denn ist ein positives Sol sehr verdünnt, so kann die Zeit, innerhalb deren die Micellen an die Faserwand gelangen, wesentlich größer sein als bei einem konzentrierten Sol, weil sich die Poren viel langsamer verstopfen. Das Aufsteigen kann im Vergleich dazu schnell genug sein, um Micellen mit in die Höhe zu reißen. Bei einem sehr konzentrierten, negativen Sol kann die Koagulation durch salzartige Verunreinigungen des Papiers wichtig werden; bei einem konzentrierten alten V_2O_5-Sol wird man daran denken, daß die stäbchenförmigen Teilchen sehr leicht die Poren verstopfen können.

Das Flocken durch andere Einflüsse.

Es ist vielfach beobachtet worden, daß hydrophobe Sole ausgeflockt werden, wenn man sie mit nicht mischbaren Flüssigkeiten, wie Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff u. a., schüttelt[2]). Die Teilchen sammeln sich

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 101 (1918).

[2]) *Winkelblech*, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1953 (1906); siehe auch *Jordis*, Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 540 (1907); *Lash Miller* u. *Mc Pherson*, Journ. Phys. Chem. **12**, 706 (1908); *Corliss*, ebendort **18**, 681 (1914).

dabei an der Grenze beider Flüssigkeiten, die Goldteilchen z. B. als schöne goldglänzende Haut. Im Widerspruch zu diesen Beobachtungen steht die Angabe *Zsigmondys*[1]), daß kolloide Goldlösungen nicht koaguliert werden, wenn man derartige Versuche unter möglichst sauberen Bedingungen ausführt. *Zsigmondy* konnte diesen Widerspruch aufklären: Solange die Kolloidteilchen klein genug waren, wurden sie nicht geflockt; wohl aber sobald sie größer waren, einerlei, ob sie von vornherein größer waren oder sich aus ursprünglich kleineren Teilchen durch Koagulation gebildet hatten. Da die Goldsole gegen Fremdstoffe äußerst empfindlich sind, genügen schon kleine Mengen, um sie so stark zu vergrößern, daß sie koaguliert werden; so kann eine Verunreinigung von der Fingerspitze, mit der man beim Schütteln das Reagenzglas verschließt, zum Flocken ausreichen (siehe S. 804).

Daß sich gröbere Teilchen beim Schütteln mit nicht mischbaren Flüssigkeiten an der Grenzfläche sammeln, ist nach den Betrachtungen auf S. 215 verständlich. Die Teilchen der Metalle und Sulfide, weniger die der Oxyde und Hydroxyde, sind durchaus hydrophob. Die organische Flüssigkeit muß das Wasser von der Grenzfläche verdrängen, wie es an der genannten Stelle beschrieben wurde, und die Teilchen sammeln sich demgemäß an der Grenzfläche.

Schwerer zu erklären ist, weshalb die kleinen Teilchen dies Verhalten nicht zeigen. Man könnte zunächst denken, daß es etwa auf die größere Ladung kleinerer Teilchen ankommt. Beim Durchschütteln der Flüssigkeiten werden Tropfen der organischen Flüssigkeit, die wohl durchweg negativ sind, im Sol emulgiert. Da sie mit den Kolloidteilchen gleiche Ladung haben, so wird die Neigung aneinander zu haften besonders gering sein, wenn die Teilchen des Goldsols selbst sehr ausgesprochen negativ geladen sind. Aber diese Erklärung kann nur zum Teil zutreffen. Denn wenn man ein durch elektrisches Zerstäuben hergestelltes Goldsol, das neben feineren Teilchen auch viel gröbere enthält, mit Benzol schüttelt, so werden die groben Teilchen ausgeschüttelt, die feineren bleiben kolloid gelöst. Hier ist nicht anzunehmen, daß die gröberen Teilchen eine geringere Ladung haben.

Man muß vielmehr mit *Zsigmondy* annehmen, daß bei den sehr kleinen Teilchen die Grenzflächenkräfte und damit die Anziehung zwischen den Teilchen und der organischen Flüssigkeit verändert sind. Ist das Goldteilchen z. B. sehr klein, so werden die H_2O-Moleküle, die am Aufbau der Micelle beteiligt sind, für deren Grenzflächenspannung schon

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 102 (1916); Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **96**, 265 (1916).

wesentlich sein. Die Grenzflächenspannung zwischen Micelle und Wasser σ_{sA} (vgl. S. 214) ist kleiner als bei einer größeren Micelle. Die Bedingungen, die für das Übertreten in die organische Flüssigkeit bzw. für das Ansammeln an der Grenzfläche erfüllt sein müssen,

$$\sigma_{sA} \geqq \sigma_{sB} + \sigma_{AB},$$

werden nicht mehr gelten; denn σ_{AB} hat den alten Wert und σ_{sB}, die Grenzflächenspannung zwischen Micelle und organischer Flüssigkeit, wird durch den Einfluß der H_2O-Moleküle kaum so stark verändert werden. Bei sehr kleinen Teilchen werden also die Voraussetzungen für ein Verdrängen des Wassers durch die organische Flüssigkeit, die Vorbedingung für das Ansammeln an der Grenzfläche, zunehmend ungünstiger. Es kommt demnach im Grunde auf die bei kleinen Teilchen besonders wirksame Wasserhülle an. Die Veränderung der Grenzflächenkräfte, die hier angenommen wird, könnte auch damit zusammenhängen, daß mit abnehmender Teilchengröße die Grenzflächenspannung der Teilchen gegen die umgebende Flüssigkeit abnehmen muß (vgl. S. 63).

Sie wird in ähnlicher Weise die Ursache sein, daß sich die kleinen Teilchen eines Goldsols durch Schütteln mit Quecksilber nicht amalgamieren lassen.

Entladungen bei von außen angelegten Elektroden, Spitzenentladungen u. dgl. beeinflussen die Beständigkeit lyophober Sole nach Versuchen von *Spring*[1]) nicht. Es ist dies begreiflich, wenn man bedenkt, wie klein die Elektrizitätsmengen sind, die hierbei in Bewegung kommen, wie groß die Mengen, die bei der Flockung erforderlich.

Nach *Spring* sind auch Röntgenstrahlen ohne Wirkung. Demgegenüber beobachtete *Galecki*[2]), daß ein nach dem Formaldehydverfahren von *Zsigmondy* bereitetes Goldsol von ihnen koaguliert wird, aber anscheinend nur die etwas größeren Teilchen: Die Zahl der im Ultramikroskop sichtbaren Submikronen nahm während des Bestrahlens ab, die rote Farbe des Sols änderte sich aber nur wenig, weil wohl die überwiegende Zahl feiner Teilchen unverändert blieb.

Daß die Strahlen radioaktiver Stoffe hydrophobe Sole flocken können, darf als sicher gelten. Die erste zuverlässige Angabe hierüber rührt von *V. Henri* und *A. Mayer*[3]) her. Danach können die β-Strahlen des Radiums

---

[1]) Bull. Acad. Roy. Belg. 1900, 483; Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **19**, 204 (1900).

[2]) Kolloidzeitschr. **10**, 149 (1912).

[3]) Compt. rend. **138**, 521 (1904).

positive Sole, wie die des Eisenhydroxyds u. a. entladen und koagulieren, nicht aber negative. *Jorissen* und *Woudstra*[1]) bestätigten diese Beobachtungen. Allerdings war die Erscheinung beim Fe_2O_3-Sol erst ausgeprägt, wenn man die Ladung der Teilchen durch Elektrolytzusatz herabsetzte. Besonders schön und auffallend ist die Einwirkung der Strahlen beim positiven Cerihydroxydsol, an dem sie von *Fernau* und *Pauli*[2]) entdeckt wurde. Dieses Sol verhält sich beim Koagulieren wie ein Al_2O_3-Sol. Es wird immer zäher und zäher und allmählich eine steife Gallerte. Während das Sol, sich selbst überlassen, über ein Jahr lang keine Neigung zum Koagulieren zeigte, gestand es bei 18° in 24 Stunden zu einer steifen Gallerte, wenn man es der Strahlung von 22 mg Radiumbariumkarbonat aussetzte. Der radioaktive Stoff befand sich in einem Glasröhrchen; dieses tauchte in das Sol, und zwar drangen 20% der β-Strahlung, 99% der γ-Strahlung in 2,5 ccm des Sols ein.

Verfolgte man den zeitlichen Verlauf der Koagulation auf Grund der Veränderung der Zähigkeit, so trat zunächst eine deutliche Abnahme ein. Auf diese folgte ziemlich plötzlich ein starker Anstieg. Die genannten Forscher erklären dies Verhalten zutreffenderweise folgendermaßen: Die Abnahme der Zähigkeit beruht auf der Entladung der Teilchen, wie sie gemäß der oben (vgl. S. 602) erörterten Theorie *Smoluchowskis* zu erwarten ist. Sie entspricht also auch der vielfach beim Altern beobachteten Abnahme. Der starke Anstieg ist durch das Zusammentreten der weitgehend entladenen hydrophilen Flocken bedingt (vgl. S. 603). Von der Radiumstrahlung hervorgerufen scheint nur die Entladung und die Zähigkeitsabnahme zu sein; denn der Zähigkeitsanstieg tritt auch ein, wenn man im Zeitpunkt des Zähigkeitsminimums das Radiumpräparat aus dem Sol entfernt. Bei der Koagulation des CeO_2-Sols durch $NaCl$ beobachtet man gleichfalls eine Zähigkeitsab- und -zunahme; aber die Zähigkeitsabnahme tritt rasch, unmittelbar nach dem Elektrolytzusatz ein, und die Zunahme setzt dann sofort ein, ohne zu einer ebenso großen Höhe aufzusteigen. Der Unterschied beruht wohl darauf, daß die Entladung bei der Radiumbestrahlung allmählicher ist als beim Elektrolytzusatz: Entladung der Teilchen und Zusammentreten der teilweise entladenen Teilchen zu gröberen Flocken greifen ineinander über und bedingen das veränderte Bild. Merkwürdig ist noch die Beobachtung, daß bei gelinder Koagulation durch die Radiumstrahlung, d. h. wenn man das Radiumpräparat vor dem Anstieg entfernt hat, die Viskosität nach dem Erreichen eines Maximums

---

[1]) Kolloidzeitschr. **8**, 8 (1911); **10**, 280 (1912).

[2]) Biochem. Zeitschr. **70**, 426 (1915); Kolloidzeitschr. **20**, 20 (1917).

wieder abnimmt; das Sol peptisiert sich von neuem. *Fernau* und *Pauli* erklären dies damit, daß anfänglich bei der Gallertbildung auch geladene Teilchen in die Flocken eingeschlossen werden. Hört der entladende Einfluß auf zu wirken, so verteilt sich die Ladung wieder gleichmäßiger und bedingt eine erneute Aufladung der Flocken und Peptisation. Das beim Bestrahlen von Wasser entstehende H_2O_2 hat unmittelbar keinen Anteil an der Erscheinung, denn sein Zusatz beeinflußt die Beständigkeit des Cerihydroxydsoles nicht.

Über die flockende Wirkung des Lichtes liegt eine Reihe von Angaben vor. Man muß dabei zweierlei Vorgänge unterscheiden: eine einfache Koagulation, bei der die Teilchen unter dem Einfluß des Lichtes zusammentreten und sich der Schwere folgend absetzen, und eine Photophorese, bei der sie sich unter dem Einfluß des Lichtes in einer bevorzugten Richtung bewegen; eine positive Photophorese, wenn dem Lichte zu, eine negative, wenn von ihm weg. Sollte diese Photophorese ohne Koagulation bestehen, so würde sie allein schon die Beständigkeit der Sole beeinträchtigen.

Bei einem Fall, den *Nathansohn*[1]) untersucht hat, stellte es sich heraus, daß die Lichtwirkung nur mittelbar die Ursache einer Koagulation ist. Ein verdünntes amikronisches As_2S_3-Sol trübt sich beim Belichten mit einer Nitralampe, und der Ko. W. der Elektrolyte wird merklich herabgesetzt (etwa um 50 %). Diese Wirkung beruht aber darauf, daß das Licht eine dauernde Veränderung schon im elektrolytfreien As_2S_3-Sol hervorruft: Ein belichtetes, noch nicht getrübtes As_2S_3-Sol zeigt bei der Koagulation durch Elektrolyte im Dunkeln die gleiche Erniedrigung der Ko. W., wie wenn man die Flockung durch Elektrolyte unmittelbar im Lichte vor sich gehen läßt. Durch das Belichten ist nämlich ein sehr hoch disperses Schwefelsol erzeugt worden, wahrscheinlich durch eine Oxydation des durch Hydrolyse des As_2S_3 entstehenden H_2S, eine Oxydation, die an den As_2S_3-Teilchen im Lichte beschleunigt wird. Die Anwesenheit der Schwefelmicellen im belichteten As_2S_3-Sol läßt sich an folgendem erkennen: Bei der Kataphorese trennen sich weißliche Schwefelmicellen von den gelben As_2S_3-Micellen, und beim Belichten eines elektrolytfreien As_2S_3-Sols setzt sich im Laufe der Zeit ein weißlicher Satz von Schwefel ab[2]). Schon oben (S. 656) wurde angeführt, daß sich ein Gemisch von

---

[1]) *Freundlich* u. *Nathansohn*, loc. cit. S. 656.

[2]) *W. S. Young* u. *Pingree* [Journ. Phys. Chem. **17**, 657 (1913)] glauben bei allerdings merklich stärkerem Belichten am As_2S_3-Sol, wie an einigen anderen Solen, eine unmittelbare Verringerung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit beobachtet zu haben, was *Nathansohn* beim As_2S_3-Sol nicht gefunden hat.

einem As_2S_3- und einem Schwefelsol nach *Odén* trübt und niedrigere Ko.-W. zeigt als die reinen Sole. Der durch das Licht erzeugte kolloide Schwefel dürfte in ähnlicher Weise auf das As_2S_3-Sol einwirken. Äußerlich ist die Koagulation durch Elektrolyte im Licht merklich von der gewöhnlichen Koagulation verschieden. Im Licht entstehen beim sonst klaren Sole im Inneren der Flüssigkeit vereinzelte Flocken, die sich allmählich absetzen, während bei der nicht vom Lichte beeinflußten Koagulation das Sol gleichförmig trübe wird und in der ganzen Flüssigkeit eine Fülle von Flocken auftreten.

Ein Beispiel, bei dem Koagulation und Photophorese vereinigt sind, beschreibt *Stintzing*[1]). Eine Lösung von Silberresinat in Lavendelöl oder Benzol ist kolloid. Im Ultramikroskop tritt unter dem Einfluß des Lichts eine Flockung ein, die ursprünglich in lebhafter Molekularbewegung befindlichen Teilchen vereinigen sich zu gröberen, unbeweglichen Flocken. Um die positive Photophorese deutlich zu machen, wurde die Lösung durch einen Deckel aus Quarz hindurch belichtet, der innen an die Lösung grenzte, während außen schwarzes Papier aufgelegt war, in das man Buchstaben eingeschnitten hatte. Das Silber schied sich bevorzugt an den belichteten Stellen aus. Ultraviolettes Licht war besonders wirksam. Da die Erscheinung der Photophorese an anderer Stelle (vgl. S. 1086) näher erörtert wird, sei auf diese verwiesen.

Das chemische Verhalten der dispersen Phase lyophober Sole.

Das chemische Verhalten der Teilchen lyophober Sole läßt sich dahin kennzeichnen, daß die disperse Phase oft als reaktionsfähig erscheint, wenn man sie mit demselben Stoff in Masse vergleicht, dagegen bisweilen als ziemlich träge, wenn man an ähnliche gelöste Stoffe denkt; man hat es eben mit zwar sehr fein verteilten, aber doch meist festen Stoffen zu tun.

Als Beispiele für rasche Reaktionen seien angeführt:

As_2S_3-Sol wird fast augenblicklich durch Alkali entfärbt.

J. M. Jaeger und *de Boer*[2]) beschreiben folgenden bemerkenswerten Vorgang: Ein grünes, negatives Rutheniumsulfidsol, dessen Teilchen die Zusammensetzung RuS_6 haben, geht durch Oxydation in ein rotes, positives Sol über; mit HNO_3 verläuft der Vorgang stürmisch.

In gewöhnlichen, in der Kälte bereiteten Fe_2O_3-Solen fällt H_2S sofort schwarzes Sulfid[3]).

---

[1]) Kolloidchem. Beiheft. **6**, 231 (1914); ferner *Schaum*, Zeitschr. f. wiss. Photograph. **12**, 93 (1913).

[2]) Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **29**, 29 (1920).

[3]) *E. A. Schneider*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2242 (1891).

In *Ag*-Solen erzeugen Chloride bei der Flockung stets etwas Chlorsilber. Bei den Solen nach *Carey Lea* ist dieser Vorgang mit einer gleichzeitigen Reduktion des in kleiner Menge anwesenden Ferrizitrats verknüpft; je mehr Ferriion zu Ferroion reduziert wird, um so mehr Silber wird chloriert[1]).

Setzt man zu *Ag*-Solen nach *F. Wöhler* oder *Carey Lea* eine Menge Chlorwasser, wie sie zum völligen Chlorieren nicht genügt, so bildet sich ein Sol des Photochlorids, d. h. eines Gemisches von Silber und Silberchlorid (siehe S. 1110)[2]).

MnO_2-Sole lösen sich in H_2O_2-Lösung (bei Abwesenheit von Alkali) zu einer farblosen Lösung, ohne daß ein katalytisches Zersetzen des H_2O_2 statthat. Die Lösung enthält ein Manganosalz des als Säure wirkenden H_2O_2, also eine Verbindung $Mn\begin{matrix}O\\ \|\\ O\end{matrix}$, ein labiles Isomeres des Braunsteins $Mn\begin{matrix}O\\ \diagup\!\diagdown\\ O\end{matrix}$[3]).

Der letzte Fall zeigt, wie man erfolgreich einen Stoff in kolloider Lösung verwenden kann, um ihn in wirksamer Weise zur Reaktion zu bringen. In gewissem Sinne erreicht man das gleiche oder mehr, als wenn man den Stoff in äußerst fein gepulverter Form verwendet.

Folgende Beispiele erwecken den Eindruck einer gewissen Reaktionsträgheit:

Obwohl sich das Fe_2O_3 der Fe_2O_3-Sole in Säuren löst, kann man doch den Flockungswert mit Säuren bestimmen, selbst bei Säuren mit einwertigem Anion, wie HCl und HNO_3, die erst in großen Konzentrationen flocken; denn die Flockung verläuft eben sehr viel schneller als die chemische Reaktion[4]).

Das Silber in Silbersolen nach *Bredig* löst sich langsam in HNO_3 und H_2SO_4; merkwürdigerweise rasch auf Zusatz einiger Tropfen einer Permanganatlösung[5]). Dies deutet darauf hin, als ob irgendeine schwer lösliche Oberflächenschicht die Teilchen umhüllt und der Auflösung entgegensteht.

Als ein Zeichen der Reaktionsträgheit kann man es auch ansehen, daß viele Sole ganz ohne Geschmack sind[6]).

---

[1]) *E. A. Schneider*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1440 (1892).

[2]) *Baur*, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 613 (1903).

[3]) *Bredig* u. *A. Marck*, *van Bemmelen*-Festschrift, S. 342 (1910).

[4]) *Freundlich*, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 150 (1903).

[5]) *Mc Intosh*, Journ. Phys. Chem. **6**, 17 (1902).

[6]) Z. B.: Sb_2S_3-Sol nach *H. Schulze* [Journ. f. prakt. Chemie **27**, 326 (1883)]; *Au*-Sol nach *Zsigmondy* [Lieb. Ann. **301**, 34 (1899)].

Man kennt Reaktionen, bei denen zwei Sole aufeinander einwirken unter Bildung eines Sols mit chemisch anderen Micellen[1]). Mischt man ein graugrünliches Silbersol (nach *Carey Lea*) mit einem Schwefelsol (nach *Weimarn* oder *Odén*), so geht die zunächst braune Flüssigkeit über eine Reihe von Farbentönen — weinrot, violett, stahlblau, grünlich — in ein Sol von blaßgelbbrauner Farbe über. Dies ist ein Ag_2S-Sol. Ultramikroskopisch läßt sich an den Micellen eine charakteristische Veränderung des Aussehens erkennen. Ob es sich um eine unmittelbare Wechselwirkung der Micellen dabei handelt, oder ob es auf andere, in dem Sol vorhandene Stoffe ankommt (H_2S, $Ag^{\cdot}$-Ion u. dgl.), steht noch dahin. Die mannigfachen Farben beruhen wohl darauf, daß sich Micellen bilden, die sowohl Ag wie Ag_2S enthalten. Ähnliche Farben kennt man bei den später (vgl. S. 1110) zu erörternden Photochloriden, Gemischen von Silber und Halogensilber. Entsprechende Vorgänge, zum Teil gleichfalls mit eigenartigen Verfärbungen, wurden bei der Wechselwirkung eines Ag-Sols (nach *Carey Lea*) mit einem As_2S_3-Sol und von einem Schwefelsol (nach *Odén*) mit Selensolen [nach *H. Schulze*[2]) und *Kruyt*[3])] beobachtet. Sollte man unmittelbare Reaktionen zwischen den Micellen vor sich haben, so ist bemerkenswert, daß die Teilchen all dieser Sole gleich und zwar negativ geladen sind.

Es sind vielfach[4]) chemische Veränderungen beschrieben worden, die kolloide Lösungen im Licht erfahren, vor allem bei der starken Belichtung im Kardioidultramikroskop: In Halogensilbersolen treten bunte Micellen des Metalls auf; Farbstoffsole, wie die des Benzopurpurins, Dimethylamidoazobenzols u. a., werden molekulardispers zerstäubt u. a. m. Eine nähere Aufklärung dieser Vorgänge ist wohl noch in keinem Fall geglückt.

Beschleunigung und Hemmung chemischer Reaktionen durch lyophobe Sole.

Es sind noch kaum Fälle untersucht worden, bei denen sich Kolloidteilchen an einem eigentlichen chemischen Gleichgewicht beteiligen. Solche Gleichgewichte werden oft genug in den Micellen vorkommen, eng ver-

---

[1]) *Freundlich* u. *Nathansohn*, Kolloidzeitschr. **29**, 16 (1921).

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **32**, 390 (1885).

[3]) *Kruyt* u. *A. E. van Arkel*, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **39**, 656 (1920).

[4]) Siehe namentlich *Siedentopf*, Verh. d. deutsch. phys. Ges. **12**, 33 (1910); Kolloidzeitschr. **6**, 3 (1910); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 692 (1910). *W. Biltz*, Kolloidzeitschr. **12**, 296 (1913); ferner auch *Kruyt* u. *Kolthoff*, Kolloidzeitschr. **21**, 26 (1917).

knüpft mit Adsorptionsgleichgewichten. Aber die chemischen Eigenschaften einer Micelle harren nach der quantitativen Seite hin noch der Aufklärung (vgl. S. 508). Dagegen hat man Katalysen durch hydrophobe Sole wegen ihrer merkwürdigen Eigenschaften eingehend verfolgt. Dies gilt namentlich von den positiven Katalysen durch Metallsole.

1. Positive Katalysen durch hydrophobe Sole.

Am besten bekannt sind durch die Arbeiten *Bredigs* und seiner Schüler[1]) die Katalysen durch Metallhydrosole, namentlich durch das Platinhydrosol. Dies beschleunigt dieselben Reaktionen, die auch durch Platinmohr beschleunigt werden: den Zerfall des Wasserstoffperoxydes und der unterchlorigen Säure, die Oxydation der Chromosalze, die der Jodide durch Luftsauerstoff, die des NH_3 durch Permanganat, die Vereinigung des Knallgases u. a. m. In einer Reihe von Fällen hat man sowohl die makroheterogene Katalyse an platinierten Platinblechen, wie auch die mikroheterogene an Platinsolen untersucht, und ein Vergleich ist vielfach so lehrreich, daß jene makroheterogenen Katalysen hier erörtert werden sollen, obwohl sie eigentlich ihrem Wesen nach in den Abschnitt über Adsorptionskatalyse gehören (vgl. S. 306).

Zu diesen Fällen zählt der Zerfall des Wasserstoffperoxydes nach der Gleichung

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2\,.$$

Die makroheterogene Katalyse an *Pt*-Blechen, die mit Platinmohr bedeckt waren, ist von *Bredig* und *Teletow*[2]) untersucht worden. Ihre Versuche lassen sich durchweg durch die Annahme deuten, der zeitliche Verlauf werde durch die Diffusion des H_2O_2 an die Platinoberfläche bedingt, und der Zerfall selbst ginge viel schneller an der Oberfläche vor sich. Er beruht dort wohl weniger auf einer Adsorptionskatalyse, als auf einer chemischen Wechselwirkung mit dem Platin, etwa der Bildung eines unbeständigen

---

[1]) *Bredig* u. *Müller v. Berneck*, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 258 (1899); *Bredig* u. *Ikeda*, ebendort **37**, 1 (1901); *Bredig* u. *Reinders*, ebendort **37**, 323 (1901); *Bredig* u. *Fortner*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 798 (1904); *Spear*, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 195 (1908); *Brossa*, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 162 (1909); *Mc Bain*, Die Zersetzung des Chromochlorürs an kolloidem Platin. Diss., Heidelberg, 1909; *Bredig* u. *A. Marck*, *van Bemmelen*-Festschrift, S. 342; *Denham*, Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen: Die Zersetzung der Titansalze durch Platin. Diss., Heidelberg, 1909.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 581 (1906); auch *Teletow*, Katalytische Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen: Vergleich der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds an Platinblechen mit der Kolloidkatalyse. Diss., Heidelberg, 1906.

Oxydes und seines Zerfalls[1]). Es gelten also dann die Grundsätze der namentlich von *Nernst* und *Brunner* entwickelten Theorie (siehe S. 196). Die Zersetzung erfolgt in neutraler, saurer und alkalischer Lösung nach der ersten Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante ist der $^2/_3$-Potenz der Rührgeschwindigkeit und der ersten Potenz der Oberflächengröße des Platinmohrs proportional, dem Flüssigkeitsvolumen umgekehrt proportional. Stoffe, die die Diffusion verlangsamen, verlangsamen auch die Zersetzungsgeschwindigkeit; in einer Lösung, die 5% Rohrzucker enthielt, war die Konstante um 33% kleiner. Die Dicke der Grenzschicht, durch die die Diffusion erfolgt, berechnet sich zu 16—50 μ.

Die mikroheterogene Katalyse mit Platinsolen unterschied sich nun in recht ausgeprägter Weise. Wohl verlief die Zersetzung in neutraler und schwach saurer Lösung [$(NH_4)_2HPO_4$-Lösung)] nach *Bredig* und *Müller von Berneck* nach der ersten Ordnung, wie es die nachfolgende Tabelle erkennen läßt.

Tabelle 131.

Geschwindigkeit der Zersetzung des H_2O_2 durch *Pt*-sol.

Pt-Gehalt = 6,2 mg i. L. t = 25°.

t (in Minuten)	c der H_2O_2-Lösung (Mol i. L.)	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$
0	0,0227	—
10	0,01375	0,051
20	0,00837	0,051
30	0,00493	0,051
35	0,00319	0,048

Man könnte daher zunächst daran denken, die Diffusionstheorie einfach auf die mikroheterogene Katalyse zu übertragen[2]). Berechnet man dann etwa aus der Konstanten k, für die nach der Theorie von *Nernst* und *Brunner* die Gleichung

$$k = \frac{\omega D}{\delta v}$$

[1]) *Haber*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 40 (1898); Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 513 (1900); Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 441 (1901). Es ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die chemische Wirkung eines Platinoxyds von der des Platins zu sondern ist, wie es *Willstätter* bei Hydrierungen durch Platin beobachtet hat [*Willstätter* u. *Hott*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 1471 (1912); *Willstätter* u. *V. L. King*, ebendort **46**, 527 (1913); *Willstätter* u. *Jaquet*, ebendort **51**, 767 (1918)].

[2]) *H. J. S. Sand*, Zeitschr. f. physik. Chem. **51**, 641 (1905).

(ω die Oberflächengröße, v das Flüssigkeitsvolum, D die Diffusionskonstante) gilt (vgl. S. 458), die Dicke δ der Diffusionsschicht, so gelangt man zu ungewöhnlich großen Werten (etwa 70 μ), die den Teilchenabstand weit übertreffen.

Es ist aber eigentlich von vornherein offenkundig, daß das einfache Übertragen der Diffusionstheorie nicht angeht. Die *Pt*-Teilchen sind in steter lebhafter Molekularbewegung. Es ist daher ausgeschlossen, daß sich irgendeine Diffusionsschicht von erheblicher Dicke ausbildet. Sie könnte höchstens von der Dicke jener Flüssigkeitsschicht sein, die den *Pt*-Teilchen fest angelagert ist. Wahrscheinlicher ist da vielleicht folgende namentlich von *Mac Innes*[1]) und von *Denham*[2]) entwickelte Anschauung: Bei der mikroheterogenen Katalyse mit *Pt*-Solen käme es namentlich auf eine Adsorption an; das H_2O_2 würde sehr schnell an der Grenzfläche der Micellen adsorbiert, und man messe die kleinere Geschwindigkeit einer chemischen Zersetzung des H_2O_2 an der Grenzfläche. Dabei kann es zunächst dahingestellt bleiben, ob die Zersetzung einfach eine Adsorptionskatalyse ist, oder ob das adsorbierte H_2O_2 mit dem *Pt* (oder einer Verbindung desselben) reagiert.

Einige Tatsachen scheinen mit dieser Anschauung gut im Einklang zu stehen. So gilt die Gleichung erster Ordnung nur angenähert; namentlich bei aktiven *Pt*-Solen von größerem Gehalt steigt die Konstante mit sinkender Konzentration des Peroxydes an, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, die Versuchen von *Bredig* und *Ikeda* entnommen ist. Das Verhalten würde,

Tabelle 132.

Geschwindigkeit der Zersetzung von H_2O_2 durch *Pt*-sol, unter Berücksichtigung der Adsorption berechnet.

Pt-Gehalt = 2,0 mg i. L.; t = 25°.

t (in Minuten)	c der H_2O_2-Lösung (Mol i. L.)	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$	$k' = \frac{1}{t\left(1-\frac{1}{n}\right)}\left\{c_0^{1-\frac{1}{n}} - c^{1-\frac{1}{n}}\right\}$
0	0,0972		
6,03	0,0685	0,058	0,027
11,42	0,0475	0,063	0,028
15,85	0,0337	0,067	0,028
21,18	0,0219	0,0705	0,028
26,70	0,0139	0,073	0,027
32,10	0,0079	0,076	0,027

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 878 (1914).
[2]) Loc. cit. S. 673.

wie *Mac Innes* zuerst zeigte, ohne weiteres folgen, wenn die Geschwindigkeit proportional der adsorbierten Menge H_2O_2 wäre. Es wäre

$$-\frac{dc}{dt} = k' c^{\frac{1}{n}}. \tag{1}$$

Die Integration ergibt

$$k' = \frac{1}{t\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \left\{c_0^{1-\frac{1}{n}} - c^{1-\frac{1}{n}}\right\}, \tag{2}$$

also dieselbe Gleichung, wie sie für den Zerfall des SbH_3 gilt (vgl. S. 189). Die in Tabelle 132 aufgeführten k'-Werte zeigen eine befriedigende Konstanz.

Es ist zu beachten, daß Gleichung (1) kein eindeutiger Beweis dafür ist, daß es sich um eine chemische Reaktion in der Adsorptionsschicht handelt. Sie kann auch auf einem anderen Wege zustande kommen: Wenn z. B. der gelöste Stoff an der Grenzfläche adsorbiert ist, dann aber in das Innere der Micellen diffundiert und dabei reagiert, und diese Diffusion der langsamste Vorgang ist, so gelangt man zu der gleichen Formel. Denn es gilt nach *Nernst* und *Brunner* (vgl. S. 458)

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{kD}{\delta v}(c_1 - c_2).$$

Die maßgebende Außenkonzentration c_1 entspricht hier der an der Grenzfläche adsorbierten Menge $a = \alpha c^{\frac{1}{n}}$, die Konzentration im Innern c_2 ist null. Es ergibt sich also

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{kD\alpha}{\delta v} c^{\frac{1}{n}} = k' c^{\frac{1}{n}},$$

eine Gleichung, die sich von (1) nicht unterscheidet. Bei den starren und wasserarmen Teilchen eines Platinsols wird man eine derartige Diffusion in tiefere Schichten als unwahrscheinlich ansehen, aber nicht, wenn die Micellen zähflüssig und wasserreich sind (siehe z. B. S. 1052).

Auffallend ist der Unterschied zwischen der makroheterogenen Katalyse und der mikroheterogenen in alkalischer Lösung. Er läßt sich auf die Besonderheiten der kolloiden Lösung zurückführen. Bei der makroheterogenen Katalyse ist, wie erwähnt, kein wesentlicher Unterschied zwischen dem Vorgang in alkalischer und dem in neutraler bzw. saurer Lösung; er verläuft nach der ersten Ordnung usw. Beim Platinsol dagegen ist die Reaktion in verdünnter alkalischer Lösung sehr beschleunigt, und zwar besteht ein Maximum der Wirkung bei kleinen Konzentrationen des Alkalis (etwa 30 Millimol i. L.); bei größeren verläuft der Vorgang noch langsamer

als in neutraler Lösung. In der Tabelle 133 sind die für die Umsetzung von 50% nötigen Zeiten neben den *NaOH*-Konzentrationen angegeben. Bildlich stellt Fig. 114 die gleiche Beziehung dar.

Tabelle 133.

Einfluß des *OH*-Ions auf die Zersetzung des H_2O_2 durch *Pt*-sol.

Pt-Gehalt = 0,64 mg i. L.; t = 25°.

NaOH-Konzentration (Mol i. L.)	*t* (in Minuten) für 50% Umsetzung
$\frac{1}{\infty}$	255
0,00195	34
0,0039	28
0,0078	24
0,0156	25
0,03125	22
0,0625	34
0,1250	34
0,2500	70
0,5000	162
1,0000	520

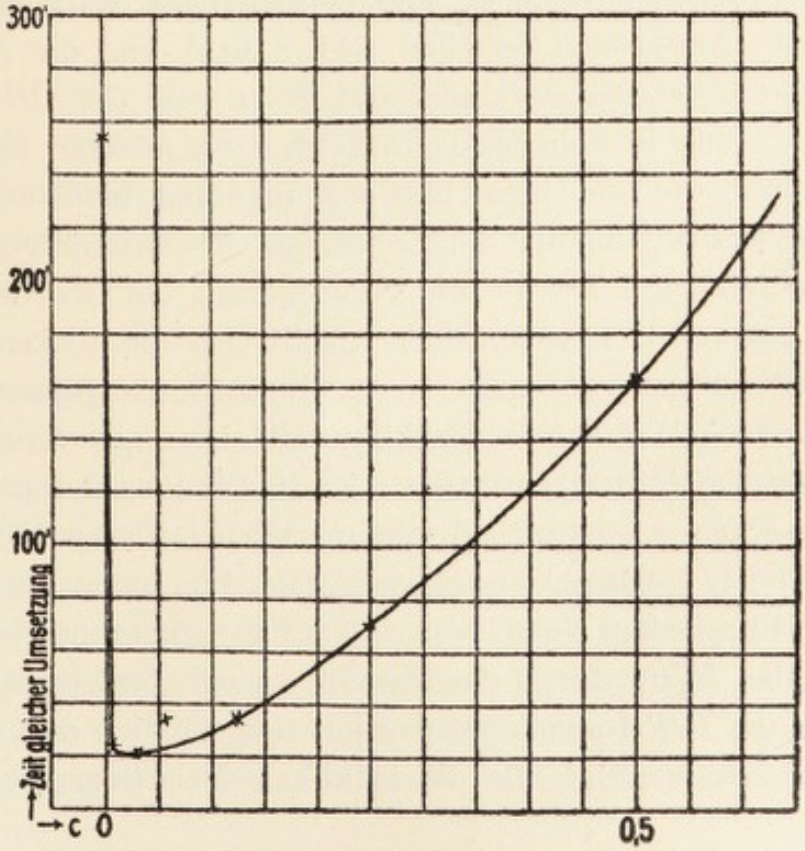


Fig. 114. Einfluß des *OH'*-Ions auf die Katalyse des H_2O_2 durch *Pt*-Sol.

Ferner erwies sich die Gleichung erster Ordnung nicht als gültig. Bei kleinen $NaOH$-Konzentrationen war die Geschwindigkeit so gut wie unabhängig von der H_2O_2-Konzentration (die Reaktion also nullter Ordnung, siehe Tab. 134), bei größeren lag sie etwa zwischen nullter und erster Ordnung. Der Verlauf war aber ziemlich unregelmäßig.

Tabelle 134.

Geschwindigkeit der Pt-Katalyse in alkalischer Lösung.

Pt-Gehalt = 0,64 mg i. L.; $(NaOH)$-Konzentration = 0,0156 Mol i. L.; $t = 25°$.

t (in Minuten)	c der H_2O_2-Lösung (Mol i. L.).	$k = -\frac{dc}{dt}$
0	0,02381	—
6	0,02108	0,47
15	0,01684	0,47
25	0,01185	0,48
40	0,00568	0,47

Der Umstand, daß bei der makroheterogenen Katalyse diese Eigentümlichkeiten nicht auftreten, ist Beweis genug, daß nicht die salzartige Bindung des H_2O_2 durch die Lauge die Schuld an ihnen trägt, sondern daß vielmehr das Platinsol selbst beeinflußt wird. Das Hydroxylion hat ja eine ausgesprochen aufladende und peptisierende Wirkung. Es kann Submikronen in Amikronen zerteilen (vgl. S. 650) und die Abhängigkeit der Beständigkeit bei Suspensionen und Solen von der OH'-Ionkonzentration weist gerade in denselben Konzentrationsgebieten ein Maximum auf (siehe S. 65?), die hier beim Platinsol maximal beschleunigen. Man kann also die Beschleunigung der Zersetzung in verdünnten alkalischen Lösungen jedenfalls zum Teil auf die Vergrößerung der Oberfläche zurückführen. Bei höheren Konzentrationen macht sich die flockende Wirkung des Alkalis geltend und verringert wieder die Zersetzungsgeschwindigkeit.

Auch der zeitliche Verlauf der Reaktion läßt sich ungezwungen erklären. Bei den kleinen $NaOH$-Konzentrationen ist die Bindung durch überschüssiges H_2O_2 (dies war 0,3—0,5-molar) sehr merklich — *Calvert*[1]) fand, daß in einer Lösung, die $^1/_{10}$-normal bezüglich $NaOH$, $^1/_{40}$-molar bezüglich H_2O_2 war, der Gehalt an freiem $NaOH$ von 100 auf 25% herabgesetzt wurde — Verschwindet das H_2O_2 durch den Zerfall, so wird entsprechend $NaOH$ frei; war also die OH'-Ionenkonzentration ursprünglich durch das H_2O_2 unter diejenige herabgesetzt, die die maximale Reaktionsgeschwindigkeit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 527 (1901).

bedingt, so nähert sie sich jetzt dieser während des Zerfalls und beschleunigt die Zersetzung. Ist diese Beschleunigung gerade so groß wie die infolge der Konzentrationsabnahme des H_2O_2 bedingte Verringerung der umgesetzten Menge, so wird die Zerfallsgeschwindigkeit offenbar unabhängig von der Konzentration sein. Daß dies nur ein glückliches Zusammentreffen sein kann, ist klar.

Noch nicht richtig geklärt ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von dem Gehalt an disperser Phase. Nach der Adsorptionstheorie würde man erwarten, daß die Geschwindigkeit dem Platingehalt proportional ist. Die Platinmenge ist so klein, daß durch die Adsorption die ursprüngliche H_2O_2-Konzentration nur wenig geändert wird. Man kann daher die adsorbierten H_2O_2-Mengen dem *Pt*-Gehalt proportional setzen und proportional dieser H_2O_2-Menge sollte die Geschwindigkeit sein. *Mc Innes*[1]) hat zwei Versuchsreihen von *Bredig* und *Ikeda*, von denen das gleiche *Pt*-Sol in verschiedenem Grade verdünnt vorhanden war, nach Gleichung (2) berechnet und gefunden, daß, wie danach zu erwarten war, das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten gut mit der dem *Pt*-Konzentrationen übereinstimmte. Für die Konstanten ergab sich

$$\frac{3{,}40}{2{,}23} = 1{,}52\,,$$

für die *Pt*-Konzentrationen

$$\frac{2{,}7}{1{,}6} = 1{,}66\,.$$

Demgegenüber fanden *Bredig* und *Müller von Berneck*, daß die Geschwindigkeit stärker als einfach proportional der *Pt*-Konzentration anstieg, wenn sie *Pt*-Sole verschiedener Konzentration verglichen, die durch Verdünnen eines Ausgangssols gewonnen waren. Sie konnten die Abhängigkeit durch eine Gleichung

$$k = \mathfrak{k}(Pt)^q \qquad (3)$$

ausdrücken, wo (Pt) der Platingehalt, $\mathfrak{k}$ und q Konstanten sind, und zwar hat q einen Wert von 1,6. Tab. 135 zeigt, wieweit diese Beziehung gilt. Die Konstante $\mathfrak{k}$ wurde nach der Reaktionsgleichung erster Ordnung berechnet, nicht nach Gleichung (2). Es wäre zu prüfen, ob dies die Ursache für das Abweichen von der einfachen Proportionalität ist. Wenn nicht, so muß man etwa mit der Möglichkeit rechnen, daß die Geschwindigkeit der Adsorption nicht als unendlich schnell im Vergleich zu der der chemischen Reaktion zu vernachlässigen wäre. Man hätte dann einmal das Anwachsen proportional dem *Pt*-Gehalt infolge der vergrößerten adsor-

[1]) Loc. cit., S. 675.

bierten Menge, außerdem ein noch stärkeres Anwachsen, weil in der platinreicheren Lösung die lebhaftere Durchmischung infolge der Molekularbewegung eine raschere Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts verursacht.

Tabelle 135.

Abhängigkeit der *Pt*-Katalyse des H_2O_2 vom *Pt*-Gehalt.

$f = 0{,}001058$; $q = 1{,}59$; $t = 25°$.

(Pt) (mg i. L.)	k (beobachtet)	k (berechnet)
5,07	0,014	0,014
10,3	0,044	0,043
20,5	0,127	0,129

Die flockende Wirkung der Elektrolyte macht sich bei der mikroheterogenen Katalyse nicht stark geltend. Es liegt dies daran, daß man mit sehr verdünnten Solen arbeiten muß, weil sonst der H_2O_2-Zerfall für das Messen zu rasch verläuft. Der höchste Gehalt, den man etwa bei Solen von regelrechter Wirksamkeit anwenden kann, ist ungefähr 10—20 mg i. L. Nun verläuft die rasche Flockung der Sole nach der zweiten Ordnung (vgl. S. 594). Dies gilt in gewissem Umfange auch für die langsame Flockung. Daraus folgt, daß die Zeit, die für einen bestimmten Umsatz erforderlich ist, dem Anfangsgehalt umgekehrt proportional ist (siehe Formel (7), S. 595). Um die Koagulation von *Pt*-Solen durch Elektrolyte bequem verfolgen zu können, muß man ein mindestens zwanzigmal konzentrierteres Sol von etwa 200 mg i. L. benutzen. Bei diesem bestimmt man die Ko. W., indem man den Elektrolytgehalt bestimmt, der in 2 Stunden völlig flockt. Die verdünnteren Sole, die man zur Katalyse verwendet, würden also erst in etwa 40 Stunden völlig ausgeflockt sein. Da man aber den zeitlichen Verlauf der Katalyse meist während 1—2 Stunden verfolgt, so macht sich die in dieser Zeit eintretende Koagulation nur wenig geltend. *Bredig* und *Müller von Berneck* haben nun allerdings beobachtet, daß Alkalisalze und Säuren die Geschwindigkeit des Zerfalls von H_2O_2 an Platin herabsetzen, aber es läßt sich schwer entscheiden, ob dies einer Flockung durch Elektrolyte zuzuschreiben ist; denn da z. B. Sulfate unter Umständen auch beschleunigend wirken, muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß auch andere Elektrolyteinflüsse in Frage kommen (vgl. S. 686).

Eingehend untersucht worden ist das Verhalten einer großen Reihe von Stoffen, die die Katalyse des H_2O_2 stark hemmen. Man hat dabei wieder zwei Wirkungen zu unterscheiden, wie sie oben (vgl. S. 313) bei

der Hemmung der Oxydation von Aminosäuren an Kohle durch Fremdstoffe zu erkennen waren. Einmal die von *Meyerhof*[1]) untersuchte Wirkung der ausgesprochen kapillaraktiven organischen Stoffe, wie der Alkohole, Ketone, Urethane: die Wirkung ist umkehrbar, durch Auswaschen läßt sich der hemmende Stoff entfernen; die Abhängigkeit von der Konzentration ähnelt einer Adsorptionsisotherme; es gilt die *Traubesche* Regel, die Wirkung steigt also stark in der homologen Reihe an. Dies war namentlich bei den Alkoholen deutlich, wie die nachfolgende, aus Angaben *Meyerhofs* berechnete Tabelle zeigt. Die Differenz der Geschwindigkeitskon-

Tabelle 136.

Traubesche Regel bei der Hemmung der Katalyse des H_2O_2 durch *Pt*-sol. $t = 25°$.

Stoff	Konzentration c (Mol i. L.), die eine Hemmung von 55% bewirkt	$p = \frac{c_n}{c_{n+1}}$
Äthylalkohol	1,5	—
Propylalkohol	0,63	2,4
i-Butylalkohol	0,40	1,6
Amylalkohol	0,23	1,7

stanten der in einer Lösung ohne organischen Stoff und der bei Gegenwart des organischen Stoffes verlaufenden Katalyse ist als Hemmung bezeichnet. Es wird bei diesen Stoffen wie bei der auf S. 314 erwähnten Oxydation von Cystin an Kohle darauf ankommen, daß sie infolge ihrer Adsorption H_2O_2 von der Grenzfläche verdrängen. Wahrscheinlich wird man auch hier die gleiche hemmende Wirkung finden, wenn die Stoffe gleich große Flächen an der Grenze beschlagnahmen.

Dann gibt es eine zweite Gruppe von Stoffen, die zum Teil gar nicht merkbar kapillaraktiv sind, aber dennoch schon in weit kleineren Konzentrationen als die erstgenannte Gruppe die Reaktion in ausgeprägter Weise hemmen. Ein solcher Stoff war bei der Oxydation des Cystins an Kohle die Blausäure, und ihr auffallender Einfluß erklärte sich dort dadurch, daß sie die besonderen mit Eisenverbindungen besetzten Oxydationsorte an der Kohle ausschaltete, indem sie, wohl zunächst adsorbiert, lockere komplexe Verbindungen mit dem Eisen einging (vgl. S. 315). Auch hier bei der Platinkatalyse gehört die Blausäure zu dieser Gruppe wirksamer Stoffe, der eigentlichen Gifte. Es zählen weiter dazu: Sublimat, Jod, Jodzyan, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd u. a. Die Aufnahme dieser

[1]) Pflüg. Archiv **157**, 307 (1914).

Fremdstoffe geht hier gleichfalls nach Art einer Adsorption vor sich. Einmal hängt die Stärke der Vergiftung von der Giftkonzentration in einer Weise ab, die der Adsorptionsisotherme entspricht. Als Maß der Vergiftung benutzten *Bredig* und *Ikeda*, die die Erscheinung eingehend untersucht haben, die relative Verlängerung der Zeit, in der die Hälfte des H_2O_2 zerfallen ist. Ist also t_c diese Zeit für die vergiftete Lösung, t_0 die für die unvergiftete, so ist

$$\mathfrak{g} = \frac{t_c - t_0}{t_0} \tag{4}$$

die Stärke der Vergiftung. $\mathfrak{g}$ kann man in seiner Abhängigkeit von der Konzentration des Giftes c durch eine Gleichung

$$\mathfrak{g} = \alpha \cdot c^{\beta} \tag{5}$$

ausdrücken, in der α und β Konstanten sind. α hat bei verschiedenen Giften sehr verschiedene Werte. β schwankt zwischen 0,5 und 1,2. Gleichung (5) ist offenbar eine Adsorptionsisotherme. Daß β bisweilen größer ist, als der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ gewöhnlich ist, dürfte sich daraus erklären, daß c in dieser Gleichung die Gesamtkonzentration ist, nicht die Gleichgewichtskonzentration, wie es die Adsorptionsisotherme fordert. Die Abszissen in der logarithmierten Wiedergabe (siehe Fig. 33b, S. 233) wären also zu groß, und zwar wären die Abweichungen von der Gleichgewichtskonzentration um so größer, je kleiner die Konzentration; ordnet man aber den gleichen Ordinaten bei sinkender Konzentration zunehmend zu große Abszissen zu, so wird die log a-log c-Kurve zu steil und der Adsorptionsexponent zu groß. Wieweit die Formel (5) gilt, zeigt nachfolgende Tabelle für eine Vergiftung durch Jod.

Tabelle 137.

Abhängigkeit der Vergiftung der *Pt*-Katalyse des H_2O_2 durch Jod von der Jodkonzentration.

$\alpha = 3{,}28$; $\beta = 0{,}611$; $(Pt) = 2{,}0$ mg i. L.; $t = 25°$.

c (Mikromol i. L.)	t_c (beobachtet)	t_c (berechnet)
$\frac{1}{\infty}$	7,7	—
0,1	13,9	13,9
0,2	19,8	17,2
0,4	21,6	22,2
1,0	33,8	33,0
2,0	48,4	46,3
4,0	65,7	66,7

Auch viele Einzelheiten im Verhalten sprechen für eine Adsorption. Die Vergiftung ist oft umkehrbar. Durch Auswaschen kann man also das Gift vom Platin entfernen, die Vergiftung herabsetzen. Ferner macht es etwas aus, in welcher Reihenfolge Gift und H_2O_2 dem Sol zugefügt werden. Wird das Gift zuerst zum Sol gegeben, dann erst das H_2O_2, so ist die Vergiftung weit stärker, als wenn das Gift mit dem H_2O_2 zusammen oder gar erst nach dem Vermischen von Sol und H_2O_2-Lösung zugegeben wird. Das Gift ist in so kleiner Konzentration vorhanden, daß es nachträglich keine anderen Stoffe von der Platinoberfläche verdrängen kann; es wird aber ungehindert adsorbiert, wenn es allein mit ihm zusammentrifft.

Es kommt also nicht auf eine Verdrängung des H_2O_2 durch die Gifte an, wohl aber auf eine Beschlagnahme wirksamer Teile der Grenzfläche durch Bildung lockerer komplexer Verbindungen, wenn man eine Anschauung, die *O. Warburg* in anderen Fällen angewandt hat, auf diesen überträgt (vgl. S. 315). Dies macht es verständlich, daß Stoffe wie Blausäure und Kohlenoxyd Gifte sind, obwohl sie nur schwach adsorbiert werden. Allerdings ist ihre Adsorption an Platin nicht ausdrücklich gemessen worden; aber bei einem so wasserlöslichen Stoff wie der Blausäure z. B. wird man die an der Kohle nachgewiesene geringe Adsorption auch bei anderen Adsorbentien annehmen dürfen. Bei der Cystinoxydation ließ sich die äußerst kleine schon wirksame Giftkonzentration dadurch erklären, daß nur die mit dem Eisen bedeckten Teile der Kohleoberfläche vom Gift beschlagnahmt werden mußten. Hier bei der Metallsolkatalyse ist es nicht nötig anzunehmen, daß irgendein Fremdmetall besondere ausgezeichnete Reaktionsorte bedingt — wenn diese Möglichkeit auch nicht von vornherein ausgeschlossen ist —; es kann ja das Metall selbst mit dem Gift komplexe Verbindungen geben. Die kleinsten erforderlichen Giftkonzentrationen sind nach Tab. 137 noch immer so groß, daß die Zahl der in der Lösung vorhandenen Giftmoleküle viel größer ist, als die an der Oberfläche der *Pt*-Teilchen liegenden *Pt*-Atome. Es kann also, selbst wenn man nur eine sehr geringe Adsorption des Giftes annehmen will, noch immer ein erheblicher Teil der *Pt*-Oberfläche von Gift bedeckt sein. Die Giftkonzentration ist also nicht so klein, daß man danach nur einen kleinen Teil der *Pt*-Oberfläche als wirksam anzusehen brauchte.

Einige Tatsachen scheinen aber doch dafür zu sprechen, daß bei der Katalyse nicht die ganze Metalloberfläche wirksam ist. Es sind dies die folgenden: Einige Gifte (Blausäure, Kohlenoxyd u. a.) büßen, der Wechselwirkung mit dem H_2O_2 ausgesetzt, ihre Giftwirkung im Laufe der Zeit

völlig ein, dabei gewinnt das Platin nicht nur seine ursprüngliche katalytische Wirksamkeit wieder, sondern oft noch eine merklich größere. Man kann zur Erklärung noch schwer zwischen folgenden zwei Möglichkeiten entscheiden: Entweder wird durch die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und der aus Platin + Gift bestehenden Verbindung das Platin aufgelockert und seine Grenzfläche dadurch schlechthin vergrößert; oder aber, es ist von vornherein nicht die gesamte Platinoberfläche katalytisch wirksam, sondern nur ein Teil, und dieser Teil ist es, der durch die genannte Reaktion vergrößert wird. Die Tatsache, daß z. B. Ameisensäure und Hydrazin die Wirksamkeit des Platins vergrößern, spricht wohl zugunsten der zweiten Möglichkeit[1]).

Der Temperaturkoeffizient der mikroheterogenen Katalyse unterscheidet sich ausgeprägt von dem der makroheterogenen; letzterer betrug etwa 1,28 für 10°, entsprach also ganz der Diffusion, bei der Katalyse durch Platinsol war er dagegen 1,7 für 10°, entsprach also mehr dem einer chemischen Reaktion.

Auch der Einfluß der Zähigkeit der Lösung ist bei der makro- und mikroheterogenen Katalyse verschieden, aber auch wohl verschieden zu deuten. Bei der makroheterogenen Katalyse erniedrigt ein Rohrzuckergehalt von rund 5% die Geschwindigkeit um 33%, und dies würde sich daraus erklären, daß die Diffusionskonstante der Zähigkeit umgekehrt proportional ist. Bei der mikroheterogenen Katalyse erniedrigt der gleiche Zuckerzusatz um 53%. Es läßt sich noch schwer entscheiden, ob dies daran liegt, daß bei dieser großen Zuckerkonzentration eine merkliche Adsorption des Zuckers am Platin statthat und dadurch H_2O_2 verdrängt wird, oder ob die erhöhte Zähigkeit der Flüssigkeit und die dadurch bedingte Verringerung der *Brownschen* Bewegung die Ursache dafür ist, daß sich auch das Adsorptionsgleichgewicht langsamer einstellt.

Sehr überraschend erscheint zunächst die ungeheuer kleine Platinmenge, die noch wirksam ist, rund 0,003 mg i. L. Die Feinheit der Verteilung macht dies aber verständlich; denn schätzt man den Durchmesser der Teilchen auf 100 $\mu\mu$, so ergibt die in einem Liter enthaltene Menge eine Fläche von 0,1 qcm. Auch die Giftmenge, die unter Umständen noch wirkt, ist überaus klein; beim *HCN* bedingt z. B. eine Konzentration von 0,05 Mikromol = 0,0014 mg i. L. noch eine Abnahme der Geschwindigkeit auf die Hälfte bei einem *Pt*-Gehalt von 2,0 mg i. L. Aber, wie gesagt, diese Giftmenge ist, verglichen mit der Zahl der an der Oberfläche der *Pt*-Teilchen liegenden *Pt*-Atome, nicht klein.

---

[1]) *Bredig* u. *Ikeda*, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 34 u. 50 (1901).

Bredig und seine Mitarbeiter haben die katalytische Zersetzung des H_2O_2 auch bei einer Reihe anderer Sole untersucht; von Metallsolen waren es die des Palladiums[1]), Iridiums[2]), Silbers[3]) und Goldes[4]), von nicht metallischen das des Braunsteins[5]). Neben großen Ähnlichkeiten sind auch ausgeprägte Unterschiede vorhanden, wohl ein Zeichen, in wie hohem Grade chemische Vorgänge in gewöhnlichem Sinne mitwirken. Nur einige Punkte seien hervorgehoben. Der Einfluß des OH'-Ions hat wohl nicht bloß die oben (auf S. 678) berührte kolloidchemische Ursache, sondern es ist wohl chemisch bei der Reaktion an der Grenzfläche mit beteiligt. Es ist sonst schwer zu erklären, weshalb das Goldsol die Zersetzung des H_2O_2 nur in alkalischer Lösung beschleunigt, nicht in neutraler oder saurer Lösung. Daß auch das MnO_2-Sol nur in alkalischer Lösung katalysiert, ist leichter zu verstehen, da MnO_2 in neutraler und saurer Lösung von H_2O_2 gelöst wird (vgl. S. 671). Dem Maximum der Alkaliwirkung begegnet man recht allgemein. Nur beim Iridiumsol fehlt es. Der Reaktionsverlauf bleibt bei diesem erster Ordnung ohne merkliche Steigerung der Geschwindigkeit. Vielleicht enthält dieses Sol so kleine Teilchen, daß sie durch das OH'-Ion nicht weiter aufgeteilt werden können. Daß es bei der Giftwirkung nicht bloß auf eine Adsorption ankommt, sondern auch rein chemische Verhältnisse bedeutsam sind, geht schlagend aus der Tatsache hervor, daß beim Iridiumsol Jod kein Gift ist, während es bei allen anderen Metallen als solches wirkt. Das ganze Verhalten des Iridiums spricht dafür, daß es gegen freie Halogene weniger reaktionsfähig ist als z. B. Platin. Sonst sind bei den Metallen meist dieselben Stoffe Gifte wie beim Platin; nur die Reihenfolge ist nicht immer die gleiche. Beim MnO_2-Sol findet man diese Giftwirkungen nicht. Es äußert sich hier die völlig andere Natur der katalysierenden Grenzfläche und wohl auch der Umstand, daß die Vergiftung in alkalischer Lösung überhaupt schwächer ist.

Die Vergiftung durch Sublimat zeigt bei einigen Solen die Eigentümlichkeit, daß in sehr kleinen Konzentrationen statt einer Vergiftung der Reaktion eine Beschleunigung des Zerfalls stattfindet. Es beruht dies wohl darauf, daß sowohl beim Gold- wie beim MnO_2-Sol die Reduktion des $HgCl_2$ zu Hg oder Hg_2Cl_2 durch alkalische H_2O_2-Lösungen stark beschleunigt wird, und daß das frisch entstandene fein verteilte Quecksilber gleichfalls den Zerfall des H_2O_2 katalysiert.

---

[1]) *Bredig* u. *Fortner*, loc. cit., S. 673.
[2]) *Brossa*, loc. cit., S. 673.
[3]) *Mc Intosh*, Journ. Phys. Chem. **6**, 15 (1902).
[4]) *Bredig* u. *Reinders*, loc. cit., S. 673.
[5]) *Bredig* u. *A. March*, loc. cit. S. 673.

Von anderen Reaktionen ist namentlich die katalytische Oxydation des Chromochlorids $2\,CrCl_2 + 2\,HCl = 2\,CrCl_3 + H_2$ durch Platin untersucht worden, makroheterogen durch platinierte Platinbleche von *Jablczinski*[1]), mikroheterogen durch Platinsol von *Mc Bain*[2]). Auch hier scheint die makroheterogene Reaktion einer Diffusionsreaktion nach *Nernst* und *Brunner* zu entsprechen. Wiederum ist das Verhältnis von mikroheterogener Reaktion zu makroheterogener ähnlich, der Anstieg der Geschwindigkeit mit der Platinkonzentration stärker als proportional, die Giftwirkung durch dieselben Gifte in entsprechendem Verhältnis stärker, der Temperaturkoeffizient in ähnlicher Weise größer. Auch hier wieder bei den Giften in ausgesprochener Weise ein Unterschied, je nachdem das Gift erst zum Sol oder erst zum Reaktionsgemisch gegeben wird. Auch hier die eigentümliche Erscheinung, daß Sublimat in kleiner Konzentration die Oxydation stark beschleunigt, erst in großer sie hemmt; dies ist wohl wiederum dadurch verursacht, daß die Reduktion des $HgCl_2$ zu Hg durch $CrCl_2$ vom Platinsol begünstigt wird und das fein verteilte Hg gleichfalls katalytisch wirkt. Bei Platinsolen macht sich eine starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch HCl und durch Chloride noch bis zu recht großen Konzentrationen bemerkbar, und zwar proportional der Konzentration. Dies spricht, wie auch *Mc Bain* betont, deutlich dafür, daß man es beim Sol nicht mit einer Diffusionsreaktion, sondern mit einer chemischen zu tun hat; bei der Diffusion sollte ja beim Überschuß eines Stoffes seine Konzentration ohne Einfluß sein (vgl. S. 198). Der verhältnismäßig geringe Einfluß der Flockung, der *Mc Bain* auffällt, steht im Einklang mit der oben berührten Abhängigkeit der Ko. G. von dem Anfangsgehalt des Sols (vgl. S. 680).

Bei dieser Reaktion liegen auch Versuche vor, bei denen man die Wirkung der Gifte auf die makroheterogene Katalyse mit der auf die mikroheterogene ausgeübten vergleichen kann. Dabei ergibt sich, daß die Vergiftung bei der makroheterogenen viel geringer ist als bei der mikroheterogenen. *Jablczinski*[3]) bedurfte einer Konzentration der Blausäure von 4 Millimol i. L., um die Geschwindigkeit der makroheterogenen Reaktion auf die Hälfte herabzusetzen, *Mc Bain*[4]) dagegen nur eine von 0,0005 Millimol i. L. bei der mikroheterogenen Reaktion. Dies liegt wohl wesentlich daran, daß das kolloide Metall das Gift stärker adsorbiert.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 748 (1908).
[2]) Loc. cit., S. 673.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 756 (1908).
[4]) Dissertation, S. 59 u. folg.; loc. cit., S. 673.

Die von *Denham*[1]) untersuchte Beschleunigung der Oxydation des Titanosulfats zu Titanisulfat

$$Ti_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2\,Ti(SO_4)_2 + H_2$$

durch platinierte Platinbleche entspricht durchaus einem Diffusionsvorgang.

Bei der von *Ernst*[2]) verfolgten Katalyse des Knallgases durch Platinsole deutet manches darauf hin, daß man die Geschwindigkeit eines Diffusionsvorganges mißt, so z. B. eine weitgehende Unabhängigkeit von dem Druck des im Überschuß anwesenden Gases. Es müßte sich dann um die Diffusion durch die dünne Wasserschicht handeln, die an den Platinteilchen festhaftet.

2. Die Hemmung einer Reaktion durch hydrophobe Sole.

Die Hemmung der Bildung des Berlinerblaus in einem Al_2O_3-Sol[3]) ist ein gutes Beispiel dafür, wie die Teilchen eines Sols eine Reaktion hemmen können. Versetzt man ein Al_2O_3-Sol mit einer verdünnten $Fe(CN)_6K_4$-Lösung und gibt dann eine $FeCl_3$-Lösung hinzu, so beobachtet man bei richtig gewählter Verdünnung keine Blaufärbung. Sie tritt erst nach Stunden oder Tagen ein. Dabei sind die Konzentrationen so gewählt, daß, wenn man die $Fe(CN)_6K_4$-Lösung statt mit dem Sol mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt hätte, die Blaufärbung augenblicklich eingetreten wäre. Diese Hemmung erklärt sich folgendermaßen[4]): Die Bildung des Berlinerblaus aus $Fe(CN)_6K_4$ und $FeCl_3$ ist eine Reaktion, die Zeit erfordert[5]). In genügend kleinen Konzentrationen — 0,03 Millimol i. L. bezüglich $Fe(CN)_6K_4$ und 0,9—4,5 mg i. L. bezüglich des Ferrisalzes — erfolgt die Blaufärbung langsam. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich, daß es sich um eine Reaktion des Fe'''-Ions handelt, und daß dessen Konzentration in verdünnter Lösung infolge der Hydrolyse sehr gering ist. Die bei dem Versuch mit Al_2O_3-Sol angewandten Konzentrationen sind so groß — 0,11 Millimol $Fe(CN)_6K_4$ i. L. und 273 mg Ferrisalz i. L. —, daß die Blaufärbung rasch vor sich gehen sollte. Aber $Fe(CN)_6''''$-Ion wird von Al_2O_3-Teilchen sehr stark adsorbiert. Man kann aus der Adsorptions-

[1]) Loc. cit., S. 673.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 448 (1901).

[3]) *Gann*, Kolloidchem. Beiheft. **8**, 117 u. folg. (1916); *Reitstötter*, Kolloidzeitschr. **21**, 197 (1917).

[4]) *Freundlich* u. *Reitstötter*, Kolloidzeitschr. **23**, 23 (1918).

[5]) *Vorländer*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 181 (1913); Kolloidzeitschr. **22**, 103 (1918); *Vorländer* u. *Häberle*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 1612 (1913).

isotherme ableiten, daß bei den Konzentrationsbedingungen, bei denen die Blaufärbung langsam eintritt, der Gehalt an $Fe(CN)_6''''$-Ion in der Lösung infolge der Adsorption von einer ganz anderen Größenordnung ist als 0,03 Millimol, etwa 10^{-15} Millimol. Nun wird das Ferrisalz, insbesondere das Fe''', von den positiven Al_2O_3-Teilchen nur wenig adsorbiert, zumal da sie schon mit $Fe(CN)_6''''$-Ion beladen sind. An der Grenzfläche wird sich also die Bildung des Berlinerblaus nicht abspielen, sondern wesentlich in der Lösung. In dieser ist aber die Konzentration von $Fe(CN)_6''''$-Ion so klein, daß das Berlinerblau nur sehr langsam entsteht, obwohl die Konzentration an Ferrisalz größer ist als die eigentlich erforderliche. Andere Anionen, die das Ferrozyanion von der Grenzfläche in die Lösung verdrängen, heben die Hemmung auf. Im Einklang mit dieser Erklärung steht die Tatsache, daß die auch in sehr kleinen Konzentrationen rasch erfolgende Bildung des Turnbullblaus von Al_2O_3-Sol nicht gehemmt wird.

Ganz ähnlich ist die Hemmung der Rotfärbung des Kongoblaus durch OH'-Ion bei Gegenwart von Al_2O_3-Sol zu erklären[1]: Starke Adsorption des Kongoblaus durch die Al_2O_3-Teilchen, Verarmung der Lösung an Kongoblau und langsame Reaktion zwischen dieser sehr verdünnten Lösung und dem OH'-Ion.

Zu der gleichen Gruppe von Erscheinungen gehört die Beobachtung von *Wohlers*[2]), daß $KMnO_4$, das an $BaSO_4$ adsorbiert ist, nicht mit H_2O_2, SO_2 und $(NH_4)_2S$ reagiert, ebenso am gleichen Adsorbens adsorbiertes Ferrisalz nicht mit $CNS(NH_4)$ und $K_4Fe(CN)_6$ und adsorbiertes $CNS(NH_4)$ nicht mit gelöstem Ferrisalz.

2. Besonderer Teil.

Bei den hydrophoben Solen sind die Eigenschaften, die sich von gemeinsamen Gesichtspunkten aus betrachten lassen, schon recht zahlreich. Es sind wesentlich nur die Verfahren der Herstellung und die chemischen Eigenschaften, die in einem besonderen Teil eingehender erörtert werden müssen.

α. Lyophobe Sole mit Wasser als Dispersionsmittel.

Metallhydrosole.

Es sind nur die edlen Metalle, bei denen man die disperse Phase in Wasser als Dispersionsmittel als eigentlich metallisch ansehen darf. Die

[1]) *Reitstötter*, Kolloidzeitschr. **21**, 199—200 (1917).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **59**, 203 (1908).

unedlen Metalle reagieren so lebhaft mit Wasser, daß man unbedingt annehmen muß, man habe Sole ihrer Oxyde oder Hydroxyde vor sich, wenn man sie in ähnlicher Weise peptisiert wie die edlen Metalle. Von unedlen Metallen, die leicht lösliche Oxyde und Hydroxyde haben, werden sich keine Hydrosole herstellen lassen.

Es lassen sich zwei Herstellungsverfahren unterscheiden: Kondensationsverfahren und Zerstäubungsverfahren. Als Kondensationsverfahren werden alle die Verfahren bezeichnet, bei denen man von wahrhaft gelösten Stoffen ausgeht und sich infolge chemischer Reaktionen ein schwer löslicher Stoff als zweite Phase ausscheidet. Bei den Metallen laufen fast alle Kondensationsverfahren auf Reduktionsverfahren hinaus. Bei den Zerstäubungs- oder Dispersionsverfahren geht man umgekehrt vom dichten Metall aus und bringt es durch geeignete Mittel in eine kolloiddisperse Verteilung.

Es seien zunächst die Kondensationsverfahren besprochen. Welche Bedingungen man einhalten muß, um durch Reduktion eines Metallsalzes ein Metallsol zu erhalten, läßt sich kaum allgemein sagen. Nach der Übersicht auf S. 631 muß man mehrere Stufen bis zur Bildung der Teilchen eines Sols durchlaufen: Die Entstehung der Keime und unter Umständen auch deren Vergröberung zu kleinsten Flocken, wie es an dem Beispiel der Hydrolyse des Eisenchlorids erläutert wurde (siehe S. 626). Oder auch, wenn die Keime von vornherein als solche einer kristallinen Phase angesehen werden können, ihr Heranwachsen zu größeren Teilchen unter dem Einfluß der Kristallisationsgeschwindigkeit. Dazu kommt noch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Metallsalz und Reduktionsmittel. Man weiß über alle diese Geschwindigkeitsvorgänge, über ihre Beeinflußbarkeit durch Temperatur, Fremdstoffe usw. zu wenig, als daß man etwa Punkt für Punkt die genaue Vorschrift zur Herstellung einer kolloiden Lösung erklären könnte. Ganz allgemein ist es wohl für ihre Entstehung günstig, wenn sich die zweite Phase rasch in vielen Keimen ausscheidet, und wenn keine stark flockenden Ionen anwesend sind.

Die durch Reduktion gewonnenen Goldsole.

Besonders gut bekannt sind nach den Untersuchungen von *Zsigmondy* und seinen Mitarbeitern[1]) die kolloiden Goldlösungen. Bei diesen hat er

[1]) Vor allem *Zsigmondy*, Lieb. Ann. **301**, 30 (1898); Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905. S. 97; Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 65 u. 77 (1906); Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 631 (1906); Kolloidchemie. 3. Aufl. Leipzig 1920. S. 144 u. folg.; *Döringkel*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 344 (1909); *Hiege*, ebendort

qualitativ auch schon weitgehend die Bildungsbedingungen aufklären können. Sie sind hier insofern einfacher, als man beim Gold sicher mit kristallinen Teilchen rechnen darf (vgl. S. 566). Von den aufeinander folgenden Vorgängen (vgl. S. 631) sind daher merklich nur drei bzw. vier zu berücksichtigen: Abgesehen von der eigentlichen Reduktionsgeschwindigkeit die Keimbildungsgeschwindigkeit, die Kristallisationsgeschwindigkeit (abgekürzt K. G.) dieser Keime und die Koagulationsgeschwindigkeit der entstehenden Kolloidteilchen. Will man möglichst feinkörnige Sole erzielen, so ist jedenfalls eine große K. G. nachteilig, eine große Keimbildungsgeschwindigkeit vorteilhaft. Letzteres ließ sich unmittelbar nachweisen: Es wurde eine Goldchloridlösung gleichen Gehalts, die Alkalikarbonat im Überschuß enthielt, mit verschiedenen Reduktionsmitteln reduziert, wie es die nachfolgende Tabelle wiedergibt, und dann ultramikroskopisch die Teilchenzahl bestimmt.

Tabelle 138[1]).

Bedeutung der Keimbildungsgeschwindigkeit für die Herstellung von Goldsolen.

Reduktionssmittel	Zahl der Teilchen in 1000 μ^3	Reduktionsdauer	Aussehen des Sols
Ätherische Phosphorlösung	120 000	wenige Minuten	hochrot, vollkommen klar
Formaldehydlösung . . .	5 000	2″	» » »
Hydroxylamin	5	10″	trübe blaue Suspension

Wie man sieht, entspricht bei der Reduktion mit ätherischer Phosphorlösung und Formaldehyd einer großen Teilchenzahl die Entstehung roter, haltbarer Sole, also solcher mit kleinen Teilchen, während beim Hydroxylamin der kleinen Teilchenzahl entsprechend die Sole blau, trübe und wenig haltbar sind. Hieraus allein kann man nun nicht schließen, daß die Keimbildungsgeschwindigkeit bei der ätherischen Phosphorlösung und dem Formaldehyd groß, beim Hydroxylamin klein ist. Es wäre ja denkbar, daß die Keimbildungsgeschwindigkeit gleich und nicht zu groß, die K. G. dagegen sehr verschieden ist. Beim Hydroxylamin etwa sehr groß: Das reduzierte Gold diente dann ausschließlich dazu, die erstentstandenen Keime zu vergröbern, nicht um neue Keime zu bilden. Bei den anderen Reduktionsmitteln dagegen wäre die K. G. klein; es würde daher nur ein

---

91, 145 (1915); *Westgren*, ebendort **93**, 151 (1915); *Reitstötter*, Kolloidchem. Beiheft. **9**, 222 (1917).

[1]) *Zsigmondy*, Kolloidchemie. 3. Aufl. Leipzig 1920. S. 145.

kleiner Teil des Goldes zum Vergröbern der erstentstandenen Keime dienen, der größere Teil würde auch im weiteren Verlauf des Vorganges infolge der genügend großen Keimbildungsgeschwindigkeit neue Keime geben.

Entsprechend der Unabhängigkeit von Keimbildungsgeschwindigkeit und K. G. (vgl. S. 446) fand *Zsigmondy* nun Mittel, sie verschieden zu beeinflussen. So verkleinern Ammoniak und namentlich Ferro- und Ferrizyankalium bei dem Formaldehydverfahren die Keimbildungsgeschwindigkeit überaus stark[1]). Bei einer Konzentration von Ferrizyankalium von $7{,}6 \cdot 10^{-3}$ Millimol wird sie praktisch null. Die K. G. ist dabei so gut wie unverändert, denn setzt man eine Lösung, die Goldkeime enthält (vgl. S. 546), zu einem derartigen Ferrizyankalium enthaltenden und von selbst nicht auskristallisierenden Reduktionsgemisch hinzu, so wachsen diese heran, und es entsteht schließlich ein Sol mit größeren Goldteilchen, vorausgesetzt, daß man nicht eine außerordentlich große Zahl von Keimen zugesetzt hat. Es hat sich herausgestellt[2]), daß das eben berührte Verhalten des Hydroxylamins als Reduktionsmittel darauf beruht, daß es gleichfalls die Keimbildungsgeschwindigkeit herabsetzt, während zugeführte Keime ungestört in seiner Gegenwart heranwachsen können. Wie Hydroxylamin verhält sich auch Hydrazin. Es sind also in der Tat Verschiedenheiten in der Keimbildungsgeschwindigkeit für die in Tab. 138 hervortretenden Unterschiede verantwortlich.

Umgekehrt gibt es Stoffe, die schon in kleiner Konzentration so wirken, als ob man eine Keimlösung dem Reduktionsgemisch zugesetzt hätte, z. B. *KCNS*, Natriumzitrat u. a. — Diese wie die nachfolgenden Angaben entstammen meist den Untersuchungen von *Hiege* und *Reitstötter*. — Man darf annehmen, daß sie die Keimbildungsgeschwindigkeit erhöhen, ohne die K. G. erheblich zu verändern. Sie sind natürlich der Entstehung feinkörniger, roter Goldsole günstig und erlauben das Bereiten amikronischer Lösungen.

Ebenfalls vorteilhaft für die Entstehung feinkörniger Sole sind Stoffe, die die K. G. herabsetzen, ohne die Keimbildungsgeschwindigkeit merklich zu verändern. Es sind einmal bei dem Formaldehydverfahren hydrophile Kolloide, wie Gelatine, Seife u. dgl., wie sie ähnlich die K. G. von Salzen herabsetzen (vgl. S. 460). Dann hemmen merkwürdigerweise *KBr* und *KJ* in größeren Konzentrationen die Ausscheidung des Goldes aus dem Reduktionsgemisch und diese Hemmung bleibt bestehen, auch wenn man eine Keimlösung dem Gemisch zugibt; ein Zeichen, daß man es mit einer Ver-

---

[1]) *Hiege*, loc. cit., S. 689.

[2]) *Reitstötter*, loc. cit., S. 690.

kleinerung der K. G. zu tun hat. Weshalb diese Stoffe in nicht zu großen Konzentrationen der Bildung feinkörniger Sole günstig sind, leuchtet ein. Keime bilden sich während der ganzen Zeit des Ausscheidungsvorganges, ohne daß sich die zuerst entstandenen Keime merklich durch Anwachsen vergrößern. Das Gold dient wesentlich nur zur Bildung vieler kleiner Goldteilchen.

Alles in allem muß das Verhältnis $\frac{\text{Keimbildungsgeschwindigkeit}}{\text{Kristallisationsgeschwindigkeit}}$ möglichst groß sein, will man recht feinkörnige Sole erhalten. Im allgemeinen wird man auch sagen können, daß eine lange Dauer der Ausscheidung des Goldes gleichfalls der Bildung solcher Sole günstig ist. Denn betrachtet man die Keimbildungsgeschwindigkeit als konstant und von mittlerer Größe, so bedeutet eine längere Dauer der Ausscheidung nichts anderes als eine langsame Kristallisation. Bei einer sehr großen Keimbildungsgeschwindigkeit könnte allerdings auch bei sehr kurzer Ausscheidungsdauer so gut wie alles Gold in der Form feiner Teilchen ausgeschieden werden. Steigerung der Temperatur wie der Konzentration ist bei der Herstellung von Goldsolen durch Reduktion meist nachteilig, anscheinend weil sie die K. G. vergrößern, während die Keimbildungsgeschwindigkeit nicht oder nicht in entsprechender Weise verändert wird.

Der Umstand, daß man Reduktionsgemische bereiten kann, in denen praktisch keine Keime entstehen, während sie wohl heranwachsen, macht es möglich, die Größe der Teilchen zu bestimmen, die in einer Keimlösung enthalten sind. Es bleibt ja einfach die Teilchenzahl nach dem Eingießen der Keimlösung in das Reduktionsgemisch unverändert. Ist ν_K die Teilchenzahl im ccm der Keimlösung, v_K deren Volum, ν_S die Teilchenzahl in 1 ccm des fertigen Sols, wie man sie ultramikroskopisch feststellt, und v_S das Volum des Sols, so ist

$$\nu_K = \frac{\nu_S v_S}{v_K}. \qquad (1)$$

Da man die gesamte Goldmenge kennt, so berechnet sich aus ihr und ν_K Größe und Gewicht des Einzelteilchens der Keimlösung. *Reitstötter*[1]) fand in Keimlösungen, die aus möglichst reinen Reagenzien mit ätherischer Phosphorlösung bereitet waren, für würfelförmig angenommene Teilchen eine Seitenlänge von 2 $\mu\mu$, einem Gewicht von 10^{-16} mg entsprechend. Kleinere Teilchen sind anscheinend nicht mehr als Keime wirksam. Man hat hiermit ein Verfahren, um die Größe amikronischer Goldteilchen festzustellen. Die Reduktionsgemische, in denen dies möglich ist, sind, wie

[1]) Kolloidchem. Beiheft. **9**, 245 (1917).

gesagt, Formaldehydgemische mit bestimmten Fremdstoffen (wie Ferro- und Ferrizyankalium u. a.), ferner Reduktionsgemische mit Hydroxylamin, Hydrazin und Wasserstoffperoxyd.

Daß hier so kleine Keime noch wirksam sind, weit kleinere als bei den übersättigten Salzlösungen (vgl. S. 443), liegt wohl daran, daß man es in den Reduktionsgemischen der Goldlösung mit außerordentlich großen Übersättigungen zu tun hat. Dies leuchtet ein, wenn man bedenkt, wie gering die wahre Löslichkeit des Goldes ist. Nach der Formel (1) von *Ostwald* (vgl. S. 441) ist aber bei sehr großen Übersättigungen, einem großen Wert von $\frac{L_\omega}{L}$, der Radius des kleinsten noch als Keim wirkenden Kristalls r sehr klein.

Im einzelnen sei über die verschiedenen Herstellungsverfahren[1]) folgendes bemerkt: Beim Formaldehyd- wie beim Phosphorverfahren geht man von alkalischen Goldsalzlösungen aus. Diese bereitet man aus 120 ccm reinen Wassers — durch einen Silberkühler destilliert und in Jenaer Gläsern aufbewahrt —, denen man beim Erwärmen 2,5 ccm einer Goldchlorid-Chlorwasserstofflösung hinzufügt (6 g $AuCl_4H \cdot 4\,H_2O$ in einem Liter Wasser) und 3 ccm einer Lösung von reinem K_2CO_3 (0,18-normal). Beim Formaldehydverfahren erhitzt man die Lösung zum Sieden und setzt 3—5 ccm einer Formaldehydlösung hinzu (0,3 ccm des käuflichen Formols in 100 ccm Wasser). Die Reaktionen, die sich hierbei abspielen, sind die folgenden[2]):

$$Au\,Cl_4H + 2\,K_2CO_3 + H_2O = Au(OH)_3 + 2\,CO_2 + 4\,KCl,$$
$$2\,Au(OH)_3 + K_2CO_3 = 2\,Au\,O_2K + 3\,H_2O + CO_2,$$
$$2\,Au\,O_2K + 3\,HCHO + K_2CO_3 = 2\,Au + 3\,HCOOK + H_2O + KHCO_3.$$

Da die hierbei entstehende Kohlensäure der Bildung feinkörniger Sole nachteilig ist, muß das Sieden der Lösung so lange dauern, daß sie sicher entfernt ist (*Naumoff*[2])). Die roten Sole, die man so gewinnt, enthalten wesentlich Submikronen und sind mäßig gleichkörnig. Will man auf diese Weise amikronische Sole erzielen, so muß man das Reduktionsgemisch stark verdünnen und die Sole durch Eindampfen konzentrieren. Das Verfahren beruht auf der großen Keimbildungsgeschwindigkeit in formaldehydhaltigen Reduktionsgemischen unter den gewählten Versuchsbedingungen (vgl. Tab. 138). Die Verunreinigungen, die nachteilig sind — Silikate, Fe_2O_3 u. a., die aus dem Glase stammen —, wirken, weil sie entweder an sich die Keimbildungsgeschwindigkeit herabsetzen oder die Teilchen koagulieren.

---

[1]) Siehe hierüber vor allem *Zsigmondy*, Kolloidchemie. 3. Aufl. S. 149 u. folg.

[2]) *Naumoff*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **88**, 38 (1914).

Bei dem Phosphorverfahren[1]) wird dieselbe K_2CO_3-haltige Goldzalzlösung mit einer ätherischen Phosphorlösung meist in der Kälte reduziert. Man verwendet dazu $^1/_2$ ccm einer auf das Fünffache verdünnten, gesättigten ätherischen Phosphorlösung. Das Sol entsteht im Laufe von etwa 24 Stunden. Vor der endgültigen roten Farbe treten braune, blaue oder violette Farbtöne auf, die auf der vorübergehenden Bildung von Goldoxydul beruhen. Der Äther kann durch Kochen entfernt werden. Die Sole sind amikronisch, enthalten Teilchen von 1—3 $\mu\mu$ Durchmesser und eignen sich, wie häufig erwähnt, als Keimflüssigkeiten.

Mit ihrer Hilfe haben nun *Zsigmondy* und seine Mitarbeiter eine Reihe von Verfahren ausgearbeitet, die sich dadurch auszeichnen, daß man sehr gleichkörnige Sole von praktisch beliebiger Teilchengröße erhalten kann. Das Grundsätzliche dieser Keimverfahren wurde schon früher (vgl. S. 546) erörtert. Hier sei nur hinzugefügt, daß man das Gemisch von Goldsalzlösung und Keimlösung mit recht verschiedenen Reduktionsmitteln reduzieren kann; Formaldehyd, Hydroxylamin und Hydrazin haben sich bewährt. Beim Formaldehyd und Hydroxylamin muß man eine alkalikarbonathaltige Goldlösung verwenden, beim Hydrazin kann man davon absehen und erhält so schwach saure, rote Goldsole. Ohne Keimlösung erhält man je nach den Temperatur- und Alkalitätsbedingungen grobe Suspensionen oder blaue Goldsole, wie sie früher schon *Gutbier*[2]) bereitet hatte. Bei der geringen Keimbildungsgeschwindigkeit in Gegenwart von Hydroxylamin und Hydrazin ist eben die Keimzahl immer zu gering, um feinkörnige Sole zu liefern; die K. G. überwiegt durchaus und läßt eine verhältnismäßig kleine Zahl von Keimen stark heranwachsen.

Es sei noch bemerkt, daß bei allen diesen Verfahren die Goldsalzlösung sehr verdünnt angewandt wird, und man sie so wählen muß, damit beim Entstehen des Goldes die K. G. nicht allzu groß ist und zu grobe Teilchen erzeugt werden. Man hat es eben hier nicht mit Verfahren zu tun, bei denen man den als zweite Phase ausgeschiedenen Stoff wieder peptisieren kann.

Eine ähnlich planmäßige Untersuchung der anderen Reduktionsmittel würde es verständlich machen, weshalb manche bisher zu roten, andere nur zu blauen Solen geführt haben, und wie sie etwa abgeändert werden müssen, um feinkörnige Sole zu geben[3]). Rote Sole sind namentlich noch

[1]) *Faraday* (loc. cit., S. 1) hat zuerst Goldsole mit ätherischer Phosphorlösung bereitet.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 448 (1902); **32**, 106 (1902).

[3]) Über die Herstellung kolloider Lösungen siehe immer wieder *Svedberg*, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen. Dresden 1909.

mit Azetylen[1]), Kohlenoxyd[2]) und Tannin[3]) erhalten worden. Azetylen ist ein recht bequemes Reduktionsmittel; man kann es durch die wäßrige Goldlösung leiten oder auch eine ätherische $AuCl_3$-Lösung in Azetylenwasser tropfen lassen. Bei den Goldsolen, die durch Behandeln mit einer Wasserstofflamme entstehen[4]), kommt es vor allem auf eine Reduktion durch Stickoxyd an[5]).

Unter welchen Versuchsbedingungen die verschiedenartigen blauen Sole (vgl. S. 527) entstehen, ist noch nicht bekannt. Bei der Herstellung von Goldsolen kann auch zunächst eine blaue Farbe auftreten, weil sich anfangs Goldoxydul bildet; beim weiteren Reduzieren gehen solche Sole unter Umständen in rote über.

Das Goldsol kann als Urbild eines hydrophoben Sols gelten, bei dem die hydrophilen Eigenschaften sehr stark eingeschränkt sind. Als hydrophobes Sol mit kleinem Gehalt an disperser Phase zeigt es Eigenschaften, wie Dichte, Zähigkeit usw., die kaum von denen des Wassers verschieden. Die Eigenschaften, die von den Micellen herrühren, wie *Brownsche* Bewegung, Farbe, Tyndallicht usw., treten aufs deutlichste hervor. Der Umschlag der roten Farbe in die blaue infolge der Vergrößerung der Teilchen folgt durchaus den oben (vgl. S. 573) erörterten Gesetzen der Koagulation.

In alkalischer Lösung sind die Goldsole beständiger als in neutraler oder gar schwach saurer. Alkalische Goldsole vertragen Erhitzen und Eindampfen ohne nennenswerte Veränderung, während die neutralen und sauren ausflocken oder doch ihre Farbe verändern. So schlagen die sauren, mit Kohlenoxyd nach *Donau* bereiteten Goldsole in Blau um, wenn man sie in einem mit dem Finger verschlossenen Reagenzglase schüttelt, auch bei Anwesenheit einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit wie Benzol u. dgl. (*Zsigmondy*; vgl. S. 666); alkalische, nach dem Formaldehydverfahren hergestellte Sole tun dies nicht. Es liegt dies daran, daß kleine Mengen von Eiweißstoffen, die vom Finger herrühren, in saurer Lösung kolloide Kationen geben, die die negativen *Au*-Teilchen stark koagulieren;

---

[1]) *Blake*, Amer. Journ. of Science (4), **16**, 381 (1903).

[2]) *Donau*, Wiener Monatsheft. **26**, 525 (1905).

[3]) *Wo. Ostwald*, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Dresden u. Leipzig 1915. S. 22. Über Goldsole, die durch das Belichten geeigneter Goldsalzlösungen entstehen, siehe *Vanino*, Kolloidzeitschr. **2**, 51 (1907); *Hartwagner*, ebendort **16**, 79 (1915); *Herstad*, Kolloidchem. Beiheft. **8**, 399, (1916).

[4]) *Donau*, Kolloidzeitschr. **16**, 81 (1915).

[5]) *Halle* u. *Pribram*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 1398 (1914).

die kolloiden Anionen, die in alkalischer Lösung vorherrschen, tun dies nicht (vgl. S. 802).

Beim Dialysieren eines alkalischen Sols wird vor allem das Alkali entfernt[1]). Das Sol wird schwach alkalisch, schließlich neutral; gleichzeitig wächst die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit und der Ko. W.[2]). Dies ist ein Zeichen dafür, daß die Alkalikonzentration im ursprünglichen Sol größer ist, als es dem Maximum in der ζ-c-Kurve entspricht; man nähert sich diesem Maximum mit abnehmender OH'-Ionenkonzentration. Bei sehr langdauernden Dialysen sinkt anscheinend der Ko. W. wieder, weil nun das Maximum überschritten ist.

An frischen Goldsolen ist das Vorhandensein von Resten des Reduktionsmittels, z. B. des Formaldehyds oder anderer, bei der Reduktion entstehender, reduzierend wirkender Stoffe, wie der Ameisensäure, für das Verhalten von Einfluß. So beobachtete man in alkalischen frischen Goldsolen, daß Sublimat, das wegen seiner geringen elektrolytischen Dissoziation sonst als Koagulator unwirksam ist, in kleinen Konzentrationen den Umschlag der roten Farbe in blaue hervorruft[3]). Da sowohl Alkali, wie die Gegenwart eines reduzierenden Stoffes notwendig zu sein scheint, dürfte diese Wirkung darauf beruhen, daß Sublimat zu einer Merkuroverbindung reduziert wird, die stärker dissoziiert und entsprechend stärker flockt[1]).

Es wird häufig sowohl an *Zsigmondyschen* wie an *Bredigschen* Goldsolen die Erscheinung beschrieben, daß sich Schimmelpilze in ihnen ansiedeln, in deren Myzel sich das Gold ansammelt. Daß dies auch bei den *Bredigschen* Solen der Fall ist[4]), die doch von vornherein keine organischen Verbindungen enthalten, erscheint merkwürdig. Sollte es zutreffen, daß derartige Pilzkolonien in einem solchen Goldsol leichter auftreten, als in einer wäßrigen Lösung, die bei sonst gleicher Zusammensetzung kein Gold enthält, so könnte man dies nach *Nathansohn* vielleicht folgendermaßen erklären: Die Pilze verbrauchen für ihre Lebensvorgänge kleine Mengen organischer Stoffe, die aus der Luft stammen. Diese reichern sich in den Goldsolen etwas an, weil sie immer wieder von den Goldteilchen adsorbiert werden, wodurch ein stärkeres Diffusionsgefälle der betreffenden Stoffe aus der Luft in das Goldsol hinein bedingt wird. Für das Ansammeln des Goldes im Myzel ist es nach einer Untersuchung von Frl. *v. Plotho*[5]) wesentlich, daß die Eiweißstoffe des Myzels infolge einer geeigneten $H^{\cdot}$-ionenkonzentration positiv geladen sind und entsprechend der oben (S. 661) geschilderten Wechselwirkung zwischen Kolloidteilchen und entgegengesetzt geladenem Adsorbens die negativen Goldteilchen aufnehmen.

---

[1]) *Herstad*, loc. cit., S. 695.

[2]) *Galecki*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 196 u. folg. (1912).

[3]) *H. Morawitz*, Kolloidchem. Beiheft. **1**, 323 (1909).

[4]) Anorganische Fermente. Leipzig 1901. S. 30. Ferner *Liversidge*, Chem. News **62**, 277, 290 (1890).

[5]) Biochem. Zeitschr. **110**, 1 u. 33 (1920).

Von dem Auftreten derartiger Pilzkolonien wird man unterscheiden müssen, daß gewisse Pilze imstande sind, Goldsalzlösungen zu Goldsolen zu reduzieren. Nach *Hartl*[1]) ist Aspergillus oryzae in besonderem Maße befähigt, verdünnte Goldchloridlösungen zu reduzieren.

Den Gehalt eines Goldsols an disperser Phase kann man dadurch bestimmen, daß man das Sol mit *HCl* flockt, die Flocken sich absetzen läßt. die Flüssigkeit möglichst abhebert, zur Trockne verdampft und wägt, Man kann auch das Sol durch Kataphorese auf einem Platinblech niederschlagen und wägen[2]). Es ist zu bedenken, daß nicht immer alles Gold als disperse Phase vorliegt, sondern daß ein Teil (bis zu 10%) als Goldsalz vorhanden sein kann; in den Flüssigkeiten, aus denen man das Gold abgeschieden hat, kann man bisweilen durch Reduktion von neuem ein Goldsol erzeugen[2]). Ein Teil dieses Salzes spielt wohl die Rolle des aktiven Elektrolyten.

Die durch Reduktion bereiteten Sole anderer Metalle.

Die Sole der anderen Edelmetalle, die in ähnlicher Weise durch Reduktion ohne Schutzkolloide bereitet worden sind, hat man bisher weniger eingehend untersucht.

Beim Silber ist das Sol bemerkenswert, das man durch Reduktion von Ag_2O durch Wasserstoff erhält, und dessen Eigenschaften schon früher (vgl. S. 512) erörtert worden sind[3]). Es wäre nur erwünscht, wenn man bei einem Sol, mit dessen chemischer Zusammensetzung man so weitgehend vertraut ist, auch die physikalischen Eigenschaften, Größe und Gestalt der Kolloidteilchen usw., genauer kennte. Ebenso könnte man wohl bei Untersuchungen seiner etwaigen katalytischen Wirkung folgern, auf welche Bestandteile der Micellen es dabei eigentlich ankommt. Andere Silbersole sind durch Reduktion mit Hydrazinhydrat[4]), Brenzkatechin[5]), Pyrogallol[6]) hergestellt worden. Sie sind braunrot bis olivgrün gefärbt.

Auffallende Eigenschaften haben die blutroten, glänzend braunen oder grünlichbraunen Silbersole, die man nach dem Verfahren von *F. Wöhler*[7])

---

[1]) Beiträge zur Chemie des Goldes und des Wismuts. Diss., München, 1906. Siehe auch *Liversidge*, loc. cit. S. 696.

[2]) *Steubing*, loc. cit., S. 523.

[3]) *Kohlschütter*, loc. cit., S. 508.

[4]) *Gutbier*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 350 (1902).

[5]) *Henrich*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 615 (1903).

[6]) *Garbowski*, ebendort **36**, 1215 (1903).

[7]) Lieb. Ann. **30**, 1 (1839).

und *Muthmann*[1]) und *Carey Lea*[2]) erhält. *Muthmann* reduziert im Anschluß an ältere Versuche *F. Wöhlers* Silberzitrat in der Hitze mit Wasserstoff und peptisiert den erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Ammoniaklösung. *Carey Lea* reduziert Silberzitratlösung mit einer Ferrosulfatlösung und peptisiert das Reduktionsgut mit Wasser. Die disperse Phase des *Carey Leaschen* Sols enthält etwa 97—98% Silber. Der Rest sind Eisensalze und organische Reaktionsprodukte, die, wohl selbst kolloid, in gewissem Sinne wie Schutzkolloide wirken. Nach dem Verhalten Elektrolyten gegenüber ist dieses Sol aber durchaus elektrokratisch (vgl. S. 810). Andererseits entspricht es wiederum einem Gehalt an schutzkolloidähnlichen Stoffen, daß sich die koagulierten Flocken dieses Sols leicht wieder peptisieren lassen, was bei Metallsolen sonst nicht die Regel ist. Je nach den Bedingungen der Reduktion hat die ausgeflockte disperse Phase sehr verschiedene Farbe: braun, grün, rot und goldfarben. Dies beruht wohl auf denselben Ursachen, wie sie früher (S. 527) am Beispiel des Goldes angeführt wurden, nämlich auf der verschiedenen Größe und Gestalt der Silberteilchen. Die Gegenwart von unter Umständen verschieden großen Mengen von Fremdstoffen wird möglicherweise auch nicht ohne Einfluß sein. Daß das Silber in diesem Sol in einer besonderen Formart vorliegt, wie es *Carey Lea* zuerst annahm, ist unwahrscheinlich und ließe sich mit Hilfe des Verfahrens von *Debye* und *Scherrer* (vgl. S. 453) entscheiden. Ob bei der Umwandlung der verschiedenfarbigen Formen ineinander und schließlich in kristallinisches Silber die Regelmäßigkeiten gelten, die für die Vergröberung von Flocken und für den Adsorptionsrückgang gefunden wurden (vgl. S. 622), ist noch zu untersuchen. Am höchsten dispers sind die roten Sole; sie sind aber auch am wenigsten rein.

Versetzt man das *Carey Leasche* oder *Wöhler-Muthmannsche* Sol mit Chlorwasser, so erhält man kolloide Lösungen der sogenannten Photochloride, kolloider Gemische von Silber und Halogensilber[3]). Sie werden ihrer bemerkenswerten Eigenschaften wegen — aus ihnen besteht ja das belichtete Halogensilberkorn der photographischen Schicht, und sie sind farbenempfindlich — später (siehe S. 1110) noch näher erörtert werden.

Von den durch Reduktion erhaltenen Solen des Kupfers und Quecksilbers heißt es, daß sie recht unbeständig seien. Durch Reduktion von

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 983 (1887).

[2]) *Carey Lea* und *Lüppo-Cramer*, Kolloides Silber und die Photohaloide. Dresden 1908; siehe auch *E. A. Schneider*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3370 (1891); **25**, 1281 (1892).

[3]) *Baur*, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 613 (1903).

Kupfersulfatlösung mit unterphosphoriger Säure bei 70—80° erhielt *Gutbier*[1]) ein Sol, dessen Teilchen, nach der Farbe zu urteilen, in der Tat wesentlich aus dem Metall bestanden, denn es war blau in der Durchsicht, bronzefarben in reflektiertem Licht. Ein Quecksilbersol bereitete er durch Reduktion von Hg_2O bzw. HgO, das in Wasser suspendiert war, mit Hydrazinhydrat[2]).

Beständiger sind dagegen die durch Reduktion erhaltenen Sole des Palladiums und Platins. Man hat z. B. die Chlorverbindungen in alkalischer Lösung mit Formaldehyd reduziert und dann dialysiert[3]). Beim Platin sind auch andere Reduktionsmittel wie Hydrazinhydrat[4]), Brenzkatechin[5]) u. a.[6]) mit Erfolg versucht worden. Die Sole sind braun bis schwarz.

Mc Coy[7]) hat das Auftreten kolloider Quecksilberlösungen unter bemerkenswerten Umständen beobachtet: Er stellte Tetramethylammoniumamalgam her, indem er eine alkoholische Lösung von $N(CH_3)_4Cl$ mit einer Silberanode und Quecksilberkathode elektrolysierte. Das Amalgam wird von Wasser unter Bildung eines erst schwarzen, dann grauen *Hg*-Sols zersetzt.

Durch Peptisieren hergestellte Metallhydrosole.

Alle anderen Verfahren zum Herstellen von Metallhydrosolen unterscheiden sich von den vorangehenden Reduktionsverfahren dadurch, daß man vom dichten Metall ausgeht. Man kann vielleicht drei verschiedene Wege unterscheiden: Das Zerstäuben im elektrischen Lichtbogen, das Zerstäuben durch Elektrolyse, das Peptisieren durch Einwirken chemischer Reagenzien. Als ein Peptisieren durch chemische Reagenzien erweist sich auch das Erzeugen von Metallsolen durch das Einwirkenlassen von ultravioletten Licht- oder Röntgenstrahlen.

Am besten bekannt sind das Zerstäuben im elektrischen Lichtbogen und die auf diesem Wege hergestellten Sole. *Bredig*[8]) hat das Verfahren zuerst ausgearbeitet und ausgiebig benutzt. Er brachte zwei dicke Drähte (am

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 355 (1902).
[2]) *Gutbier*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 353 (1902).
[3]) *Lottermoser*, Anorgan. Kolloide. 1901, S. 33 u. 34.
[4]) *Gutbier*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 352 (1902).
[5]) *Henrich*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 614 (1903).
[6]) *Garbowski*, loc. cit., S. 697.
[7]) *Mc Coy* u. *W. C. Moore*, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 273 (1911); *Mc Coy* u. *West*, Journ. Phys. Chem. **16**, 261 (1912).
[8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 951. Anorganische Fermente: Leipzig 1901.

besten 1—2 mm stark) des zu zerstäubenden Metalls unter Wasser und erzeugte zwischen ihnen einen Lichtbogen; es wurde Gleichstrom verwandt bei einer Spannung von 35—50 Volt und einer Stromstärke von 4—10 Ampère. Das Dispersionsmittel befindet sich in einer Kristallisierschale, die zweckmäßig mit Eis gekühlt wird (siehe Fig. 115). An Stelle von reinem Wasser nimmt man mit Vorteil eine verdünnte Alkalilösung (0,001-molar), und zwar ein Alkali mit einwertigem anorganischem Kation, also *NaOH* oder *KOH*. Der günstige Einfluß des Alkalis beruht auf der mehrfach erwähnten aufladenden und daher peptisierenden Wirkung von verdünnten OH'-Ionenlösungen; vorausgesetzt natürlich, daß das zu zerstäubende Metall sich negativ aufzuladen bestrebt ist. Es gehört eine gewisse Geschicklichkeit dazu, die Elektroden so zu halten, daß sie nicht verschmelzen und auch nicht zu weit voneinander abstehen; es müssen dichte Wolken des Metalls von den Elektroden aufsteigen, die man rasch gleichmäßig verteilt,

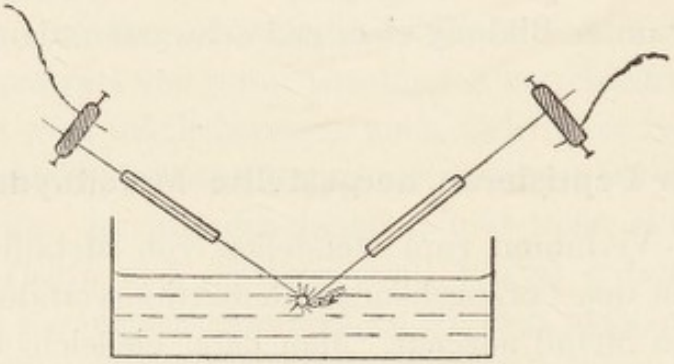


Fig. 115.

damit örtliche Erhitzungen möglichst vermieden werden. *Burton*[1]) zieht es vor, die Elektroden statt mit der Hand durch eine mechanische Vorrichtung zu führen. Man erhält nach diesem *Bredigschen* Verfahren beständige Hydrosole des Silbers, Goldes und der Platinmetalle[2]). Auch Quecksilbersole lassen sich mit Hilfe eines Gleichstromlichtbogens herstellen[3]), indem man als eine Elektrode einen Quecksilberstrahl, als andere eine ruhende Quecksilberschicht wählt, in die der Strahl durch das Dispersionsmittel hindurch einfällt. Wichtig ist, daß das Dispersionsmittel durch eine eingelegte Kühlschlange auf genügend niedriger Temperatur gehalten wird; zweckmäßig ist die Anwesenheit von Peptisatoren, Ammonsalzen oder Zitraten.

---

[1]) Phil. Mag. (6), **11**, 425 (1906).

[2]) Ein Rhodiumsol nach *Bredig* hat *Lancien* [Compt. rend. **153**, 1088 (1911)] dargestellt.

[3]) *Nordlund*, Experimentelle Studien über Quecksilbersole, die aus metallischem Quecksilber hergestellt sind. Diss., Upsala, 1918. S. 30 u. folg.

Das *Bredigsche* Verfahren versagt bei organischen Lösungsmitteln, weil eine zu starke Zersetzung und Abscheidung von Kohle eintritt. Eine planmäßige Untersuchung *Svedbergs*[1]) hat aber die Leistungsfähigkeit der Lichtbogenzerstäubung derart gesteigert, daß es ihm sogar gelungen ist, Sole der Alkalimetalle in Flüssigkeiten wie Pentan oder Äthyläther herzustellen. Zunächst erwies es sich als gut, die Funkengröße möglichst zu verkleinern. *Svedberg* erreichte dies einmal dadurch, daß er den Bogen nicht unmittelbar zwischen den Elektroden überspringen ließ, sondern daß er das zu zerstäubende Metall in der Form von Folie verwandte und es in Stücken zwischen zwei feststehenden Elektroden verteilte; diese Elektroden brauchen nicht aus dem gleichen Metall zu sein, sondern können z. B. aus irgendeinem schwer zu zerstäubenden Metall, wie Aluminium oder Zink, bestehen. Bei einer Spannung von 110—120 Volt geht ein Strom von 20—50 Milliampère durch die Flüssigkeit, zwischen den Metallflittern tritt ein lebhaftes Funkenspiel auf. Diese Funken sind sehr klein und die Erwärmung recht örtlich begrenzt, weil die Funken bei den in Bewegung geratenden Flittern an immer anderen Stellen entstehen.

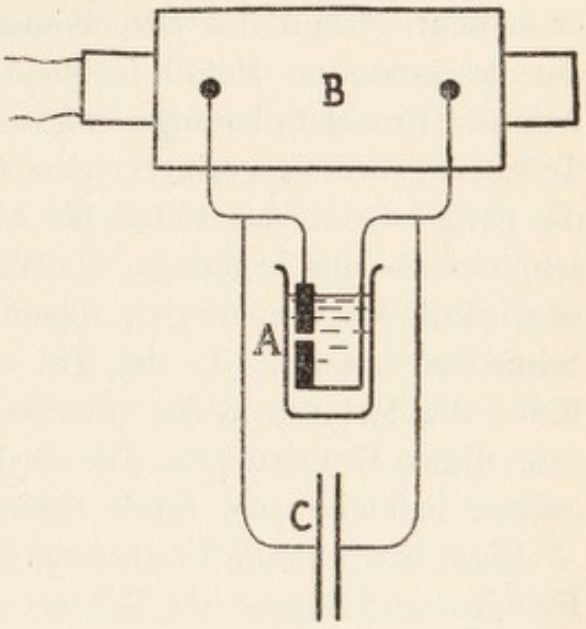


Fig. 116.

Noch zweckmäßiger ist eine zweite Versuchsanordnung, bei der die oszillatorische Entladung eines Induktoriums statt des Gleichstroms benutzt wird. *Svedberg* untersuchte die maßgebenden Umstände mit einer Anordnung, wie sie in Fig. 116 dargestellt ist: *B* ist ein Induktorium. Die Kapazität der beiden Leidener Flaschen *C* ist der Funkenstrecke *A* parallel geschaltet, zwischen *A* und *C* können Selbstinduktionsspulen und Widerstände eingeschaltet werden, wenn man ihren Einfluß auf die Zerstäubung feststellen will. Es fand sich, daß die Zerstäubung am günstigsten, die Zersetzung der organischen Flüssigkeit am geringsten ist, wenn man die Kapazität möglichst groß, die Funkenlänge, den Widerstand und die Selbstinduktion möglichst klein wählt. Soweit man das Verhalten der elektrischen Lichtbogen in Flüssigkeiten kennt, bedeuten diese Bedin-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 3616 (1905); **39**, 1705 (1906); Nov. act. reg. soc. scient. Upsal. (4), **2**, Nr. 1 (1907).

gungen: möglichst kurzdauernde, oft unterbrochene Funken, die eine erhebliche Wärmemenge mit sich führen.

Die Erscheinungen, die bei dieser Zerstäubung der Metalle sich abspielen, sind ziemlich mannigfacher Art; es kommt sowohl auf ein Verdampfen der Metalle und nachfolgendes Verdichten ihres Dampfes an, wie auf ein örtliches Schmelzen und Zerstäuben des zerschmolzenen Metalls. *Benedicks*[1]) hat namentlich die letztgenannte Erscheinung nachgewiesen und näher untersucht. Er fand nämlich bei starken oszillatorischen Entladungen auf den Elektroden kleine Krater, wie man sie ähnlich erzeugen konnte, wenn man etwa einen heißen Luftstrom aus einer feinen Spitze auf eine Paraffinplatte blies. Er erklärt deren Entstehung folgendermaßen: Der Funke bringt dort, wo er auftrifft, das Metall zum Schmelzen; sobald er erlischt, strömt das Dispersionsmittel stürmisch hinzu und schleudert das geschmolzene Metall in kleinen Tröpfchen aus dem Schmelzkrater heraus. Ein Metall müßte eine um so reichere Ausbeute an zerstäubten Teilchen geben, je geringer seine totale Schmelzwärme — Wärmemenge, die nötig ist, um das Metall bis zum Schmelzpunkt zu erwärmen und zu schmelzen — und je geringer die Wärmeleitfähigkeit; denn ist letztere groß, so wird die Wärme so rasch abgeführt, daß es nicht zu einem erheblichen Schmelzen kommt. In der Tat entspricht die von *Svedberg* gefundene Reihe der Metalle, in der sie sich nach ihrer Zerstäubungshärte ordnen, ganz diesen Erwartungen: Die Ausbeute an zerstäubtem Metall ist um so größer, je kleiner die totale Schmelzwärme und die Wärmeleitfähigkeit.

Diese Erscheinung ist aber für die Zerstäubung nicht allein maßgebend. Es wird auch immer ein Teil des Metalls durch den Funken verdampft; und dies Verdampfen überwiegt, sobald die Entladungen schwach sind. Man beobachtet dann keine Krater, weil nicht genug Wärme mitgeführt wird, um derartig große Mengen des Metalls zu schmelzen, wohl aber wird stets eine kleinere Menge unmittelbar dort verdampft, wo der sehr heiße Funke auftrifft. Für das Verdampfen sind natürlich andere Eigenschaften des Metalls maßgebend, als für die eben erwähnte Kraterbildung. Es scheint namentlich auf die Arbeit anzukommen, das Metall gegen den Druck der Flüssigkeit in den Gaszustand zu bringen; denn man hat den Eindruck, als ob unter gleichen Bedingungen äquiatomare Mengen verschiedener Metalle zerstäubt werden. Die Reihenfolge der Metalle bezüglich der Zerstäubungshärte ist also von der Stärke der benutzten Entladung abhängig[2]). Es ist recht wahrscheinlich, daß, wie aus einer

[1]) Ark. f. Matem., Astron. och Fys. 8, Nr. 7 (1912).

[2]) Damit steht im Einklang, daß beim Zerstäuben der Metalle mit dem Wellenstromlichtbogen [*Svedberg*, Physik. Zeitschr. **15**, 361 (1914); *Börjeson*

Erörterung zwischen *Kutscherow*[1]) und *Benedicks*[2]) hervorgeht, dies Verdampfen für das Erzeugen der kolloiden Lösung ebenso wichtig ist, wie die von *Benedicks* untersuchte Erscheinung, insofern, als bei der letzteren namentlich auch gröbere Teilchen, Mikronen, entstehen, während sich beim Verdampfen trotz der kleineren Menge zerstäubten Metalls doch bevorzugt Submikronen und Amikronen bilden. Dafür spricht unter anderem der Umstand, daß nach *Bredig* und *Ikeda*[3]) die katalytische Wirksamkeit eines Platinsols, das mit einer Stromstärke von 4—6 Ampère bereitet wurde, erheblich größer ist, als die eines Sols, das man bei einer Stromstärke von 8—12 Ampère hergestellt hat, bei der gleichen Platinkonzentration. Es liegt die Annahme nahe, daß für die katalytische Wirksamkeit die feinsten Teilchen vor allem in Frage kommen, und daß diese sich bei den schwächeren Entladungen durch das bloße Verdampfen reichlicher gebildet haben, als bei den stärkeren.

Jedenfalls folgt schon aus diesen Entstehungsbedingungen, daß die durch Zerstäuben erhaltenen Sole polydisperser sind, als die durch Reduktion erhaltenen. Zum Teil sind die Micellen so grob, daß sie sich rasch absetzen oder glatt abfiltriert werden können; Goldsole sind meist blau oder violett, und es bedarf besonderer Vorsicht, auch bei Anwendung von Alkali, um rote Sole durch Zerstäuben zu erzielen. Diesem Nachteil einer geringeren Einheitlichkeit der Teilchengröße steht als Vorteil gegenüber, daß die Sole im allgemeinen reiner sind, als die durch Reduktion erhaltenen. Allerdings darf man nicht einfach annehmen, daß ein durch elektrisches Zerstäuben bereitetes Platinsol etwa nur Wasser und Platin (und allenfalls etwas Alkali) enthält. Es wurde schon auf S. 513 ausgeführt, daß bei den durch Zerstäuben gewonnen Silbersolen neben dem Silber eine gewisse Menge Silberoxyd vorhanden ist, und ähnliches wird in stärkerem oder schwächerem Maße für alle anderen durch Zerstäuben gewonnenen Metallsole gelten; in besonders starkem Maße, je unedler das betreffende Metall ist. *Bredig*[4]) hat beim Zerstäuben von Kadmiumdrähten sehr unbeständige Sole erhalten; man wird geneigt sein, sie eher als Oxydsole anzusprechen, weniger als Metallsole. Denn das von *Paine*[5]) auf dem gleichen Wege

---

u. *Svedberg*, Kolloidzeitschr. **25**, 154 (1919)] die Reihenfolge eine andere ist, als bei der oszillatorischen Entladung.

[1]) Kolloidzeitschr. **11**, 165 (1912).

[2]) Ebendort **11**, 263 (1912).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 2 (1901).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 127 (1900). Anorganische Fermente. S. 33 (1901).

[5]) Loc. cit., S. 570.

erhaltene Kupfersol verhält sich weitgehend wie ein Oxydsol, ebenso das von *Malarski*[1]) untersuchte Eisensol.

Beim Platinsol ist diese Oxydation zweifellos für seine katalytische Wirksamkeit wichtig, wie im einzelnen noch nicht untersucht worden ist. Sonst ist es von den durch Zerstäuben erhaltenen Solen am besten bekannt. Es ist in allen seinen Eigenschaften für ein hydrophobes Sol vorbildlich. Auch bei ihm wurde beobachtet, daß es altert, was sich an einer anfänglichen Veränderlichkeit seiner katalytischen Eigenschaften äußert; es bleibt später längere Zeit bezüglich seiner katalytischen Wirksamkeit praktisch unverändert (siehe S. 627). Die analytische Bestimmung des Platingehalts[2]) wird in der Weise ausgeführt, daß man mit Schwefelsäure koaguliert, abfiltriert, glüht und wägt. Eine kleine Menge Platin war in der abfiltrierten Flüssigkeit gelöst — vielleicht ursprünglich als Oxyd des Platins vorhanden? —; dies kann mit H_2S ausgefällt werden und wird mit dem übrigen Platin weiter behandelt.

Quecksilbersole[3]) haben eine rötlichbraune Farbe, wenn sie reichlich Amikronen und Submikronen enthalten; ist ihre Farbe mehr grau, so sind die Tröpfchen größer. Merkwürdig ist, daß sie im Gegensatz zu den anderen Edelmetallsolen nicht negativ, sondern in der Regel positiv geladen sind. Die mit Gleichstrom zerstäubten Sole enthalten Quecksilberoxyd in deutlicher Menge. Sie verhalten sich also eigentlich mehr wie Quecksilberoxydsole. Die Ko. W. lassen die sonst bekannten Regelmäßigkeiten nicht so klar erkennen. Vielleicht liegt dies daran, daß die Sole, wie die niedrigen Ko. W. zeigen, überhaupt ziemlich unbeständig sind, und man eigentlich also schon eine rasche Koagulation verfolgt; daß sie nicht wirklich »rasch« ist, könnte durch den verhältnismäßig geringen Gehalt des Soles an disperser Phase verursacht sein (vgl. S. 595).

Es liegen Angaben vor, nach denen es gelingt, durch Elektrolyse unter geeigneten Bedingungen Metallsole zu erhalten. *Billiter*[4]) gibt an, daß bei der Elektrolyse sehr verdünnter $AgNO_3$- und $HgNO_3$-Lösungen an der Kathode braune Wolken in Lösung gehen, die er als kolloid verteiltes Silber bzw. Quecksilber auffaßt. Beim Silber ist dies sicher nicht der Fall; denn nach Versuchen von *Haber*[5]) löst sich die Trübung glatt in Ammoniak. Es handelt sich also wohl um eine kolloide Lösung des Silberoxyds. *Haber* konnte bei beiden Metallen kleine Mengen Ammoniak in der Lösung nachweisen, so daß er auch beim

[1]) Loc. cit., S. 536.

[2]) *Bredig* u. *Müller v. Berneck*, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 272 (1899).

[3]) *Nordlund*, loc. cit., S. 700.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1929 (1902).

[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 551 (1902).

Quecksilber glaubt, daß es sich vielleicht um die komplexe schwarze Verbindung handelt, die man bei der Einwirkung kleiner Ammoniakmengen auf verdünnte $HgNO_3$-Lösungen erhält (Mercurius solubilis Hahnemanni).

Durch recht unmittelbare Peptisierungsverfahren kann man Quecksilbersole gewinnen. Nach *Nordlund*[1]) bekommt man nur kleine Mengen kolloiden Quecksilbers, wenn man *Hg* in feinster Zerstäubung aus einem Rohr herauspreßt in Wasser, das einen geeigneten peptisierenden Elektrolyten (Ammoniak, Ammonsalze, Zitrate) enthält. Viel wirksamer ist es, wenn man *Hg* mit solchen wäßrigen Lösungen schüttelt. Dieser überraschende Unterschied erklärt sich folgendermaßen: Im Falle des zerstäubenden Strahles wird das Quecksilber durch die von außen aufgewandte mechanische Energie zerteilt; im Falle des Schüttelns ist das Wesentliche in der Erscheinung, daß viele Tropfen der Lösung im Quecksilber aufsteigen, sich mit einer dünnen Quecksilberhaut umkleiden, die beim schließlichen Zerspringen viel kleinere Tröpfchen liefert, als sie beim zerstäubenden Strahl entstehen. Auch diese Beobachtung spricht dafür, daß bei dem Zerstäuben durch den Lichtbogen die von *Benedicks* betonte mechanisch-thermische Wirkung (vgl. S. 702) in erster Linie größere Teilchen entstehen läßt; denn beim Einströmen der Flüssigkeit in die mit geschmolzenem Metall gefüllten Krater handelt es sich eher um ein Zerstäuben von Tröpfchen, als um ein Zerspringen von Lamellen.

Das Verdampfen, das demnach für die Kolloidbildung die Hauptsache ist, läßt sich auch ohne weiteres beim Quecksilber zur Herstellung von Solen verwenden[2]). *Nordlund* brachte Quecksilber in stürmisches Sieden und leitete den Dampfstrahl in gekühltes Wasser, das wiederum die erwähnten peptisierenden Elektrolyte enthielt. Die auf diesem Wege gewonnenen kolloiden Lösungen waren um so reicher an sehr kleinen Teilchen, je besser das Wasser gekühlt worden war. Übrigens sind die mit Zitrat erzeugten Sole negativ, während die mit Ammoniak und Ammonsalzen bereiteten positiv sein sollen. Die besondere Verwandtschaft des Quecksilbers zum Stickstoff läßt dies nicht ganz so merkwürdig erscheinen, als es sonst wäre — OH'-Ion begünstigt ja sonst eine negative Aufladung —; man kann sich vorstellen, daß sich dabei kleine Mengen schwer löslicher Stoffe basischer Natur bilden, daß man es also eher mit einem Hydroxyd-

[1]) Loc. cit., S. 700.

[2]) *Mukhopadhyaya* [Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 292 (1915)] hat Sole in der Weise hergestellt, daß er einen Platindraht mit Stoffen wie Schwefel, Selen, Arsen u. a. umkleidete, durch einen elektrischen Strom den Draht zum Glühen brachte und so die genannten Stoffe verdampfte.

sol zu tun hat. Übrigens erweisen sich nach Messungen von *Nordlund* diese auf mechanischem oder thermischem Wege hergestellten Sole als polydisperser, als die durch elektrisches Zerstäuben bereiteten.

Was man sonst über das Peptisieren von Metallen auf mechanisch-chemischem Wege weiß, ist vielfach wenig sicher. So haben sich die Versuche von *Scala* und Frau *Traube-Mengarini*[1]), nach denen man Metalle durch bloßes längeres Kochen mit destilliertem Wasser kolloid in Lösung bringen kann, als unzutreffend herausgestellt. *Nordenson*[2]) zeigte, wie es sich hierbei bestenfalls darum handelt, daß von vornherein an der Oberfläche des Metalls vorhandenes Oxyd peptisiert wird, oder daß nach Maßgabe des vorhandenen Sauerstoffs Metall oxydiert und dieses Oxyd dann kolloid gelöst wird. Nur beim Silber kann sich unter Umständen hierbei ein Metallsol bilden, weil es leicht aus seinen Verbindungen durch Licht oder Staub reduziert wird.

Auf einer kräftigen Steigerung dieser Vorgänge beruht nach *Nordenson*[3]) die Erzeugung der Metallsole durch ultraviolettes Licht oder Röntgenstrahlen. *Svedberg*[4]) hat zuerst die Erscheinung beschrieben, daß, wenn man z. B. eine Silberplatte unter Wasser mit diesen Strahlen stark belichtet, *Ag* kolloid in Lösung geht. Es ist, wie gesagt, nach *Nordenson* beim Silber folgende Kette von Vorgängen wahrscheinlich: Durch die Bestrahlung entsteht Wasserstoffperoxyd, das eine kräftigere Oxydation des Metalls bewirkt, als sie sonst durch den Sauerstoff verursacht wird[5]). Diese Oxydation wird vielleicht noch durch das Licht beschleunigt. Das Oxyd geht in Lösung, scheidet sich aber bei wachsender Konzentration wegen seiner Schwerlöslichkeit in kolloider Form wieder aus und wird durch die Strahlen zum Metall reduziert. Es sind nur die oxydierbaren Metalle, bei denen man durch langdauerndes Kochen oder Bestrahlen ein Entstehen von Micellen beobachten kann, die aber, wie gesagt, fast immer aus dem Oxyd oder Hydroxyd des Metalls bestehen; nur beim Silber, vielleicht auch beim Quecksilber, kommt es auch durch Reduktion zur Bildung des Metalls.

---

[1]) Kolloidzeitschr. **6**, 65, 240 (1910); **10**, 113 (1912).

[2]) Kolloidchem. Beiheft. **7**, 91 (1915).

[3]) Kolloidchem. Beiheft. **7**, 110 (1915).

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 4375 (1909); Kolloidzeitschr. **6**, 129 (1910).

[5]) Auf einer derartigen Oxydation durch H_2O_2 beruht nach *Siedentopf* [Kolloidzeitschr. **6**, 3 (1910)] die von ihm beobachtete Entfärbung der Micellen von *Au*- und *Pt*-Solen bei sehr starker Belichtung im Kardioid-Ultramikroskop.

Bei einer Reihe anderer Metalle, wie Zirkon[1]), Thorium[2]), Wolfram[3]) u. a., ist es für das Peptisieren erforderlich, daß sie in äußerst fein verteilter Form von vornherein vorliegen. Diese Bedingung ist vielfach ohne weiteres erfüllt, weil sie bei den Reduktionsvorgängen, deren man sich zur Herstellung dieser Metalle bedient, in der Form sehr feiner Pulver entstehen. Wenn man diese dann mit einer geeigneten Lösung behandelt, bei der es anscheinend auch vor allem auf das Aufladen der Teilchen ankommt oder auf die Bildung von schützend wirkenden Oxyden und deren Abkömmlingen, so gelingt es oft beim nachfolgenden Auswaschen, das Metall kolloid in Lösung zu bringen. So stellt man z. B. ein Zirkonsol folgendermaßen her[4]): Durch Reduktion von Zirkonkaliumfluorid durch metallisches Kalium oder Natrium in der Hitze[5]) erhält man das Zirkon in der Form eines feinen Pulvers, das auf der Haut noch stärker abfärbt als Ruß. Man wäscht es mit Alkohol und erwärmt es vorsichtig mit verdünnter Säure, etwa Essigsäure, bringt es auf ein Filter und wäscht mit kaltem Wasser; in einem bestimmten Punkt des Auswaschens beginnt das Metall durch das Filter zu gehen, und man kann das auf dem Filter zurückbleibende Gut durch Aufschwemmen in Wasser zu einem Sol peptisieren. Das Sol ist positiv. Es ist deshalb verständlich, daß $H^{\cdot}$-Ion aufladend wirkt.

Ähnlich wird beim Wolfram das in einer Reibschale fein zerriebene Metall abwechselnd mit Säure und Alkali behandelt, bis es sich schließlich peptisieren läßt. Diese Sole haben technische Bedeutung. Das aus ihnen ausgeflockte Metall ist bildsam, läßt sich zu Fäden pressen, die als Glühfäden in den Wolframlampen dienen. Es ist nicht notwendig, von dem peptisiert gewesenen Metall auszugehen, man kann auch das durch Reduktion von Wolframtrioxyd mit Wasserstoff erhaltene Metallpulver verwenden. In jedem Fall sind die so hergestellten Fäden ziemlich zerbrechlich. Dies läßt sich verbessern nach einem Verfahren der Firma *J. Pintsch A.-G. Berlin*, wenn man dem kolloiden Metall Thoriumoxyd hinzufügt und in einer Wasserstoffatmosphäre glüht. Es spielen sich dann ähnliche Vergröberungsvorgänge ab, wie sie schon früher (vgl. S. 451) erörtert

---

[1]) *Wedekind*, Kolloidzeitschr. **2**, 289 (1908); Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 385 (1905); *Kužel*, Österreich. Patentanm, A. 2573/06, Kl. 12b, 26. April 1906; siehe auch *Lottermoser*, Chem.-Ztg. 1908, S. 311. Ref. Kolloidzeitschr. **2**, 347 (1908).

[2]) *Kužel*, loc. cit. unter [1]); *Wedekind* u. *Baumhauer*, Kolloidzeitschr. **5**, 191 (1909).

[3]) *Kužel*, loc. cit. unter [1]).

[4]) *Wedekind*, loc. cit. unter [1]).

[5]) Siehe auch *Wedekind*, Lieb. Ann. **395**, 149 (1913).

wurden. Die ursprünglich äußerst fein kristallinen Teilchen vereinigen sich zu einem einzigen fadenförmigen Kristall, was auf Grund von Röntgenaufnahmen nach dem *Laue*-Verfahren nachgewiesen werden konnte[1]).

Diese Verfahren beziehen sich fast durchweg auf leicht oxydierbare Metalle. Da ist es überaus wahrscheinlich, daß ein erheblicher Teil des Metalls, wenn nicht die überwiegende Menge, im Sol als kolloides Oxyd oder Hydroxyd vorhanden ist[2]). Von Solen dieser Art ist noch kaum eins gründlich untersucht worden. Soweit die Angaben reichen, scheinen sie hydrophobes Gepräge zu tragen.

Hydrosole anderer Elemente.

Es sind von den nicht metallischen Elementen Bor[3]), Kohlenstoff[4]), Silizium[5]), Arsen[6]), Schwefel[7]), Selen[8]) und Tellur[9]) wäßrige Sole bereitet worden. Kondensationsverfahren sind wiederum recht wichtig. Selensole erhält man durch Reduktion von Lösungen seleniger Säure mit Hydrazinhydrat (*H. Schulze, Gutbier, Kruyt* und *A. E. van Arkel*[8])), Tellursole durch Reduktion von Tellursäure mit demselben Reduktionsmittel (*Flury* und *Gutbier*[9])); Arsensole durch Reduktion von $AsCl_3$ mit unterphosphoriger Säure in alkoholischer Lösung und Peptisieren des Reaktionsgutes mit verdünnter wäßriger Alkalilösung (*Auger*[10])); Kohlenstoffsole durch Auflösen von Rohrzucker in konzentrierter Schwefelsäure, Eingießen der so erzeugten schwarzen Flüssigkeit in destilliertes Wasser und Dialysieren bis zur Entfernung des H_2SO_4 (*Sabbatani*[11])).

---

[1]) *R. Groß* u. *Blassmann*, Neues Jahrb. f. Mineral., Geol. u. Paläontol. Beilagenbd. **42**, 728 (1919).

[2]) Siehe z. B. *Zsigmondy*, Kolloidchemie. 3. Aufl. 1920. S. 199.

[3]) *Kužel*, loc. cit., S. 707; *Ageno* u. *Barzetti*, Atti d. R. Accad. d. Linc. (5), **19**, I, 381 (1910); *Gutbier*, Kolloidzeitschr. **13**, 137 (1913).

[4]) *Sabbatani*, Kolloidzeitschr. **14**, 29 (1914).

[5]) *Astfalk* u. *Gutbier*, Kolloidzeitschr. **15**, 23 (1914).

[6]) *Auger*, Compt. rend. **145**, 718 (1907).

[7]) *Odén*, loc. cit., S. 502; dort auch ausführliche Literaturangaben.

[8]) *H. Schulze*, Journ. f. prakt. Chemie **32**, 390 (1885) (Reduktion von SeO_2 durch SO_2); *Gutbier*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 106 (1902); *Kruyt* u. *A. E. van Arkel*, loc. cit., S. 571 (Reduktion von SeO_2 mit Hydrazinhydrat); *Gutbier* u. *Engeroff*, Kolloidzeitschr. **15**, 193 (1914) (Hydrolyse von Wasserstoffselenbromid H_2SeBr_6).

[9]) *Flury*, Beiträge zur Kenntnis des Tellurs. Diss., Erlangen, 1903; *Gutbier*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 51 u. 91 (1902); **42**, 177 (1904).

[10]) Loc. cit. unter [6]).

[11]) Loc. cit. unter [4]).

Von diesen sind die durch Reduktion mit Hydrazinhydrat gewonnenen Selensole besser bekannt: schön rote, negative kolloide Lösungen von hydrophobem Gepräge. Man kann bei der Herstellung wie beim Goldsol deutlich das Bilden von Keimen und ihr Heranwachsen unterscheiden (*Kruyt* und *A. E. van Arkel*). Dieser Umstand, ferner ihre Beständigkeit und gute Auflösbarkeit unter dem Ultramikroskop lassen es aussichtsvoll erscheinen, sie so genau zu erforschen und zum Prüfen der molekularstatistischen Erscheinungen, der Ko. G. usw., zu verwenden, wie es weitgehend durch *Zsigmondy* beim Goldsol geschehen ist. Die Tellursole zeichnen sich durch die Verschiedenheit ihrer Farbe aus; man kann braunschwarze und stahlblaue Sole erhalten. Diese Erscheinung hat wohl ähnliche Gründe, wie sie beim Goldsol näher untersucht worden sind (vgl. S. 524).

Wie schon erwähnt (vgl. S. 585), treten bei den Schwefelsolen je nach der Formart mehr hydrophobe oder mehr hydrophile Eigentümlichkeiten zutage, weswegen sie an einer späteren Stelle betrachtet werden sollen (vgl. S. 844). Es wurde schon betont, daß ein Schwefelsol nach *v. Weimarn*[1]) — hergestellt durch Eingießen einer alkoholischen Schwefellösung in einen Überschuß von Wasser — sehr ausgesprochen hydrophob ist. Allerdings läßt es sich nur sehr verdünnt bereiten und ist wenig beständig.

Man könnte an Kohlenstoffsolen erforschen, wieweit sich die an Kohle so gut bekannten Adsorptionsvorgänge in ihrer Beständigkeit und ihren Flockungsbedingungen widerspiegeln; allerdings ist stark mit der Möglichkeit zu rechnen, daß bei der Bildung dieser Sole entstehende Fremdstoffe die Grenzflächen so völlig in Beschlag nehmen, daß die weitere Adsorption verhältnismäßig gering ist. Der Umstand, daß die Kohle Elektrolyte ausgesprochen nach einer Äquivalentadsorption aufnimmt (vgl. S. 279), die Mehrzahl der Kolloidteilchen sonst nach einer Austauschadsorption, erhöht den Anreiz, die Flockungsverhältnisse bei diesen Solen aufzuklären, falls sie überhaupt hydrophobes Gepräge tragen. Nach den bisherigen Erfahrungen sind sie in saurer, neutraler und alkalischer Lösung negativ.

Erfolgreicher als bei den Metallen erwiesen sich elektrolytische Verfahren bei einigen Solen nichtmetallischer Elemente. *Erich Müller* und seine Mitarbeiter konnten Sole des Selens[2]) und Tellurs[3]) recht glatt in der Weise herstellen, daß sie ein Stück Tellur oder eine teilweise mit Selen überzogene Platinelektrode als Kathode gegen eine Platinanode in reinem

[1]) Loc. cit., S. 585.

[2]) *E. Müller* u. *Nowakowski*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 3779 (1905).

[3]) *E. Müller* u. *Lucas*, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 521 (1905).

oder schwach alkalischem Wasser elektrolysierten: Die Micellen der beiden Elemente breiten sich in Wolken von der Kathode aus. Es beruht dies nicht auf einer unmittelbaren elektrischen Zerstäubung, sondern auf einem elektrolytischen Vorgang, der beim Tellur weitgehend aufgeklärt wurde. Es entsteht zunächst ein einwertiges Telluranion nach der Gleichung

$$Te + \ominus = Te';$$

dieses ist sehr unbeständig und zerfällt freiwillig in eine höhere und eine niedrigere Oxydationsstufe nach der Gleichung

$$2\,Te' = Te + Te''$$

unter Abscheidung fein verteilten Tellurs. In stark alkalischer Lösung bildet sich an der Kathode zunächst eine tiefrote Lösung von kolloiden Telluriden, Te_nK_n, die gleichfalls unter Tellurabscheidung zerfallen. Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse beim Selen ähnlich.

Thorne[1]) hat kolloide Kohlenlösungen hergestellt, indem er Kohleanoden in verdünnter *NaOH*-Lösung bei der Elektrolyse benutzte. Wieweit es sich im Grunde um reine Kohlesole handelt, erscheint fraglich, da bis zu 16% Sauerstoff in der dispersen Phase enthalten waren.

Auch durch Zerstäuben im Lichtbogen unter Wasser hat man Kohlesole bereitet[2]).

Durch Elektrolyse alkalischer As_2O_3-Lösungen mit einer *Pt*-Anode und einer *Hg*-Kathode hat *Lecoq*[3]) *As*-Sole hergestellt; sie sind unbeständig, wenn man nicht Schutzkolloide wie Gummi hinzufügt.

Sole von Bor[4]) und Silizium[4]) hat man in ähnlicher Weise wie die des Zirkons und Thoriums u. a. durch Peptisieren der fein verteilten festen Metalle mit Hilfe geeigneter Peptisatoren gewonnen.

Sulfidhydrosole.

Die zahlreichen Sulfidhydrosole lassen sich durch Kondensieren oder Peptisieren bereiten. Bei dem Kondensationsverfahren geht man von einer geeignet verdünnten Lösung des Ausgangsstoffes aus, die man mit Schwefelwasserstoff behandelt oder mit einer verdünnten Schwefelalkalilösung versetzt; die bei der Reaktion etwa entstehenden Elektrolyte werden durch Dialyse entfernt. Man kann das Dialysieren auch umgehen, indem

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **109**, 202 (1916).

[2]) *Svedberg*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1713 (1906).

[3]) Compt. rend. **150**, 700 (1910).

[4]) Loc. cit., S. 708; namentlich die Untersuchungen von *Gutbier*; *Svedberg* [Loc. cit. unter [2])] hat kolloides Silizium durch Zerstäuben im Lichtbogen bereitet.

man entweder die Lösungen so verdünnt nimmt, daß die Konzentration der schließlich in der Lösung vorhandenen Elektrolyte weit unterhalb des Ko. W. bleibt, oder man wählt Verbindungen, die schwach dissoziierte Endprodukte in der Lösung hinterlassen. So stellte *Lottermoser*[1]) HgS- bzw. CuS-Sole her, indem er H_2S auf Quecksilberzyanid bzw. Glykokollkupfer einwirken ließ.

Bei manchen Sulfiden, die sich in Alkalien oder Polysulfidlösungen auflösen, kann man auch so vorgehen, daß man diese Lösung dialysiert; es hinterbleibt dann im Dialysator ein Sulfidsol. In dieser Weise kann man ein Au_2S_2-Sol bereiten[2]), indem man Au_2S_2 in einer CNK- oder Kaliumpolysulfidlösung auflöst und dialysiert. Es gleicht dies Verfahren durchaus dem später zu erörternden, bei dem man einfach aus Metallsalzlösungen durch Dialyse Hydroxydsole gewinnt.

Besonders reinlich sind die Versuchsbedingungen beim As_2S_3-Sol, da sich nach der Gleichung

$$As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O$$

keine Elektrolyte bilden, die wegdialysiert zu werden brauchen. Man stellt das Sol in der Weise her, daß man in schwefelwasserstoffhaltigem Wasser unter weiterem Durchleiten von H_2S eine wäßrige Lösung von As_2O_3 eintropfen läßt; den Überschuß an H_2S entfernt man, indem man H_2, N_2 oder ein anderes wenig reaktionsfähiges Gas durchleitet. Da die Ausgangsstoffe aus schwachen Elektrolyten bestehen, kann man zur Herstellung konzentrierter Sole folgenden Weg einschlagen, den schon *H. Schulze*[3]), der erste Erforscher dieses Soles, eingeschlagen hat: Man löst im Sol weiteres As_2O_3 auf, leitet von neuem H_2S durch und wiederholt dies Verfahren. *Kruyt* und *van der Spek*[4]) haben so As_2S_3-Sole mit etwa 70 g As_2S_3 i. L. hergestellt.

Auch amikronische As_2S_3-Sole lassen sich nach einem Verfahren erhalten, das wohl als ein Keimverfahren anzusprechen ist[5]). Man gibt zu einer nicht zu konzentrierten As_2O_3-Lösung eine Menge verdünnten H_2S-Wassers hinzu, die zur völligen Umwandlung des As_2O_3 nicht reicht. Hierbei entsteht voraussichtlich eine große Menge As_2S_3-Keime. Diese läßt man heranwachsen, indem man zunächst wiederum nur verdünntes H_2S-Wasser hinzufügt. Erst zum Schluß leitet man H_2S durch das Sol hindurch und entfernt den Überschuß mit Wasserstoff.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **75**, 293 (1907).
[2]) *E. A. Schneider*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2243 (1891).
[3]) Journ. f. prakt. Chem, **25**, 431 (1882).
[4]) Loc. cit., S. 498.
[5]) *Freundlich* u. *Nathansohn*, loc. cit. S. 656.

Für die Theorie der Herstellung des As_2S_3-Sols ist die merkwürdige, von *Vorländer* und *Häberle*[1]) beobachtete Erscheinung wichtig, daß in großer Verdünnung bei Überschuß von As_2O_3 die $As_2O_3 + H_2S$ enthaltende Lösung zunächst farblos bleibt und erst im Laufe der Zeit und auf Zusatz von Säuren in das Gelb des As_2S_3-Sols umschlägt. Konzentrationsverhältnisse, bei denen dies statthat, sind z. B. 5 ccm einer $^1/_{10}$ norm. As_2O_3-Lösung + 5 bis 15 ccm einer $^1/_{100}$ norm. H_2S-Lösung in 300—400 ccm Wasser. Dabei ist das H_2S in irgendeiner Weise gebunden, denn man kann, wenn man Wasserstoff durchleitet, in 24 Stunden nur etwa 11% H_2S entfernen, während in reiner H_2S-Lösung in derselben Zeit unter den gleichen Versuchsbedingungen H_2S völlig entfernt wird.

Das As_2S_3-Sol zeichnet sich durch seine Lichtempfindlichkeit aus[2]). Es handelt sich dabei nicht bloß um die oben (vgl. S. 669) erörterte Erscheinung, daß sich ein As_2S_3-Sol im Licht trübt, weil es durch das im Licht entstehende Schwefelsol koaguliert wird. Verschiedene Farbstoffe, wie Malachitgrün oder Eosin, bleichen mit As_2S_3-Sol gemischt am Lichte einer Nitralampe in 3 Minuten aus (Konzentration des Farbstoffes etwa 0,01 $^0/_{00}$), am diffusen Tageslicht im Verlaufe einer halben Stunde. Im Gegensatz zur eben erwähnten Koagulation im Licht geht dieser Vorgang nur beim Belichten vor sich, nicht noch im Dunkeln mit dem vorher belichteten Sol. Man hat es mit der Sensibilisierung einer photochemischen Reaktion durch die Micellen des As_2S_3-Sols zu tun. Von weiteren Lichtreaktionen des As_2S_3-Sols seien folgende erwähnt: Die oben (S. 672) erwähnte Wechselwirkung mit *Carey Leaschem* Silbersol ist lichtempfindlich; das Solgemisch färbt sich im Dunkeln braun, wohl infolge der Bildung eines gemischten Sulfids von As_2S_3 und Ag_2S. Unter dem Einfluß des Lichtes und des Sauerstoffs geht die Farbe über Grün in Dunkelgoldgelb über. Dabei entsteht ein Silbersulfarsenid[3]). Ferner färben sich mit Purpureokobaltchlorid $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ koagulierte As_2S_3-Flocken im Lichte schwarz[4]).

Will man Sulfidsole durch Peptisieren bereiten, so gelten durchaus die auf S. 648 erörterten Gesichtspunkte; man muß von möglichst frischen lockeren Sulfidflocken ausgehen, die aus Lösungen schwach koagulierender Elektrolyte gefällt worden sind. Als Peptisator dient meist H_2S, dessen Überschuß durch ein reaktionsträges Gas entfernt wird. In manchen Fällen geht ein H_2S-haltiges Sulfid durch Auswaschen mit Wasser kolloid

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 1626 (1913).
[2]) *Freundlich* u. *Nathansohn*, loc. cit. S. 669.
[3]) *Freundlich* u. *Nathansohn*, loc. cit. S. 672.
[4]) *Freundlich* u. *Schucht*, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 568 (1912).

in Lösung. Als Beispiel sei die Herstellung eines HgS-Sols angeführt[1]): Man fällt lockeres HgS aus einer halbgesättigten Sublimatlösung mit H_2S und peptisiert die Flocken, nachdem man sie mehrfach mit Wasser gewaschen hat, indem man sie mit einem Rührwerk kräftig in Wasser aufwirbelt, durch das man H_2S leitet; den Überschuß an diesem Gas entfernt man wieder in der erwähnten Weise. Man kann den HgS-Flocken ansehen, ob sie sich zur Herstellung eines Sols eignen oder nicht: sind sie tiefschwarz und locker, so gelingt das Peptisieren leicht, dagegen nicht oder schwer, wenn sie ein etwas metallisches Aussehen haben mit einem Stich ins Graue.

In einigen Fällen ist es zweckmäßig, von einem anderen Sol oder einer anderen Suspension auszugehen. So gewinnt man ein SnS_2-Sol, indem man H_2S in ein Zinnsäuresol leitet und erhitzt[2]); die Sole des ZnS[3]) und In_2S_3[3]), indem man dasselbe Gas in Wasser leitet, in dem die Hydroxyde $Zn(OH)_2$ und $In(OH)_3$ aufgeschwemmt sind.

Die Sulfidsole sind weitgehend hydrophob, wenn auch wohl vielfach weniger als die meisten Metallsole. Es sei an die bemerkenswerten Unterschiede im Verhalten bei der Koagulation durch Elektrolytgemische (vgl. S. 634) erinnert. Sonst treten die im allgemeinen Teil erörterten Gesetzmäßigkeiten meist klar hervor.

Der Unterschied im Brechungsvermögen von Micellen und intermicellarer Flüssigkeit ist so groß, daß das ultramikroskopische Bild — vorausgesetzt, daß die Teilchen groß genug sind — durchweg klar und scharf ist. Bezüglich der Farbe zeigen diese Sole meist nichts Auffallendes; sie entspricht gewöhnlich der Farbe des betreffenden Sulfids in dichtem Zustand[1]). Allerdings sind ausgesprochen starke Änderungen bei der Koagulation von Ag_2S-Solen beobachtet worden (*Fr. V. v. Hahn* vgl. S. 570); ferner bei Vorgängen, bei denen Sulfidsole entstehen (vgl. S. 712).

Mit welchen Eigenschaften der Sulfide es zusammenhängt, daß das eine leichter, das andere schwerer haltbare kolloide Lösungen gibt, ist noch nicht klargelegt worden. Folgende Umstände werden wichtig sein. Einmal die Löslichkeit der Sulfide: je schwerer löslich, um so langsamer das Heranwachsen zu kristallinischen Sulfidteilchen. Dann wird es darauf ankommen, wieweit das Sulfid geneigt ist, durch aktive Elektrolyte (H_2S, Sulfide u. dgl.) aufgeladen zu werden.

---

[1]) *Winssinger*, Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **15**, 390 (1888); *Freundlich* u. *Schucht*, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 643 (1913).

[2]) *E. A. Schneider*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 93 (1894).

[3]) *Winssinger*, Bull. d. l. soc. chim. de France **49**, 452 (1888).

Winssinger[1]) hat eine große Zahl von Sulfidsolen hergestellt; außer den schon erwähnten noch solche von Tl_2S_3, Bi_2S_3, Mo_2S_3, WS_3, FeS, CoS, NiS, PdS, PtS_2 u. a. Sb_2S_3-Sole bereitet man meist nach einer Vorschrift von *H. Schulze*[2]).

Hydrosole schwerlöslicher Salze.

Von schwerlöslichen Salzen, deren Sole sich gut herstellen lassen, sind namentlich einige Silbersalze[3]) (Halogenide, Phosphate u. a.) zu nennen, dann einige Ferro- und Ferrizyanate[4]). Schon *Th. Graham*[4]) hatte kolloide Lösungen von Berlinerblau, Turnbullblau und Ferrozyankupfer in Händen. Die Herstellungsverfahren gleichen völlig den bei den Sulfidsolen betrachteten: Man läßt Lösungen der Reaktionsteilnehmer in geeigneter Verdünnung aufeinander einwirken und entfernt den Überschuß an Elektrolyt durch Dialyse.

Gerade bei derartig hergestellten Solen schwerlöslicher Silbersalze konnte *Lottermoser* (vgl. S. 508) nachweisen, daß ein gewisser Elektrolytrest vorhanden sein muß, damit sich das Sol bildet. Ganz ähnlich wie diese Silbersalze verhalten sich Sole von Berlinerblau und Ferrozyankupfer. Die grüne Farbe verdünnter Berlinerblausole in überschüssigem Ferrozyankali beruht, wie *Bachmann*[5]) gezeigt hat, nicht auf der Anwesenheit eines chemisch anderen Stoffes, sondern auf der äußerst feinen Verteilung des Berlinerblaus und auf dem Auftreten einer Mischfarbe mit dem Gelb des kolloiden Eisenhydroxyds, das aus dem $FeCl_3$ stammt.

Ein anderes Herstellungsverfahren beruht darauf, daß man die frisch gefällte schwerlösliche Verbindung in einer geeigneten Flüssigkeit auflöst und dialysiert. So kann man Berlinerblau in einer wäßrigen Lösung von Oxalsäure oder einem Oxalsäuresalz auflösen und durch Dialyse reinigen. Ferner lassen sich viele Sole aus anderen gewinnen: Versetzt man ein Silbersol mit einer zur völligen Umwandlung in Chlorsilber unzureichenden Menge von Chlorwasser, so erhält man eine kolloide Lösung des Photochlorids, jenes kolloiden Gemisches von Silber und Chlorsilber, das auch im belichteten Chlorsilber enthalten ist (siehe Näheres S. 1110).

---

[1]) Loc. cit., S. 713.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **27**, 320 (1893).

[3]) *Lottermoser* u. *E. v. Meyer*, Journ. f. prakt. Chemie **56**, 247 (1897); *Lottermoser*, ebendort **57**, 484 (1898); **68**, 341 (1903); **72**, 39 (1905); **73**, 374 (1906).

[4]) *Th. Graham*, Lieb. Ann. **121**, 48ff. (1862).

[5]) Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **100**, 77 (1917).

Hydrosole der Metallhydroxyde, die den hydrophoben Solen nahestehen.

Kondensationsverfahren stehen hier im Vordergrund. Sie nehmen oft eine besonders einfache Gestalt an, da vielfach das Hydroxyd durch eine Hydrolyse entsteht, bei der das Dispersionsmittel Wasser selbst Reaktionsteilnehmer ist; es genügt, eine Lösung des betreffenden Metallsalzes in geeigneter Verdünnung zu dialysieren, um das betreffende Metallhydroxydsol zu erhalten. Sind die entstehenden Micellen positiv geladen, so ist es wichtig, ein Metallsalz zu wählen, dessen Anion nur schwach flockt. *W. Biltz*[1]) hat auf diesem Wege die Hydroxydsole des Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, ZrO_2, CeO_2, ThO_2 u. a. durch Dialyse der betreffenden Nitratlösungen bereitet.

Man kann die Hydrolyse dadurch steigern, daß man in der Hitze arbeitet. So bereitet man nach *Krecke*[2]) ein Fe_2O_3-Sol, indem man $FeCl_3$-Lösung in heißes Wasser tropfen läßt; *Ufer*[3]) hat diese Lösung dann heiß dialysiert.

Häufig ist es zweckmäßig, von einer konzentrierten Salzlösung auszugehen, in dieser das mit Alkali frisch ausgeflockte Hydroxyd zu peptisieren und dann erst die an Hydroxyd angereicherte Lösung zu dialysieren. Hierauf beruht das übliche Verfahren zur Gewinnung von Fe_2O_3-Sol[4]): Man versetzt eine $FeCl_3$-Lösung tropfenweise so lange mit einer Ammonkarbonatlösung, wie sich die frisch ausgeschiedenen Flocken noch in der Lösung peptisieren lassen, und dialysiert dann die Flüssigkeit.

In vielen Fällen kann man ein frisch gefälltes Hydroxyd durch Auswaschen mit Wasser oder mit einer Lösung eines peptisierenden Elektrolyten kolloid in Lösung bringen. So beruht ein anderes Verfahren zur Herstellung eines Fe_2O_3-Sols darauf, daß man eine $FeCl_3$-Lösung mit NH_3-Lösung fällt und das ausgewaschene Hydroxyd in einer verdünnten $FeCl_3$-Lösung peptisiert[5]). In ähnlicher Weise kann man unter anderem ZrO_2- und ThO_2-Sole erhalten, indem man $Zr(NO_3)_4$- und $Th(NO_3)_4$-Lösungen mit NH_3-Lösungen fällt, auswäscht und mit einer verdünnten Lösung der Metallnitrate peptisiert[6]). Deutlich tritt bei diesem Verfahren das auf S. 508

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 4434 (1902).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2), **3**, 286 (1871).

[3]) Über kolloides Eisenoxyd. Diss., Dresden, 1915. Dort auch eine geschichtliche Übersicht über die wichtigsten Arbeiten, die sich mit Fe_2O_3-Solen befassen.

[4]) *Th. Graham*, Lieb. Ann. **121**, 45 (1862).

[5]) Z. B. *Maffia*, Kolloidchem. Beiheft. **3**, 93—94 (1912).

[6]) *A. Müller*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 2859 (1906); Zeitschr. f. anorg. Chemie **52**, 316 (1907).

erörterte Verhalten zutage, daß ein kleiner Überschuß des einen Elektrolyten für die Beständigkeit des Sols nötig ist.

Nun ist es, wie *Szilard*[1]) gezeigt hat, gar nicht nötig, die Hydroxyde mit einem Salz des gleichen Metalls zu peptisieren; man kann auch Salze anderer Metalle nehmen, vorausgesetzt, daß sie hinreichend stark hydrolysiert sind. So hat er Eisenhydroxyd mit Thoriumazetat, Thoriumhydroxyd mit Uranylazetat, Uranylhydroxyd mit Thoriumazetat peptisiert und so eine große Mannigfaltigkeit von Solen erhalten. Diese Erscheinung ist vielfach für die analytische Chemie bedeutsam. Bei Gemischen von Oxyden und Hydroxyden kann ein sonst schwer peptisierbares Oxyd durch die Gegenwart eines anderen leicht kolloid in Lösung gebracht werden und so ein Verhalten vortäuschen, das ihm in reinem Zustand nicht eigen ist. So wird nach *O. Hahn* und *Gille*[2]) reine Tantalsäure von einem Gemisch von H_2O_2 und H_2SO_4 sehr wenig gelöst. Stark dagegen, und zwar zu einer kolloiden Lösung, wenn Titan anwesend ist. Überhaupt hat man es in der analytischen Chemie immer wieder zu berücksichtigen, daß sich die Hydroxyde gewöhnlich in kolloider Verteilung ausscheiden. *Galecki*[3]) hat die Trennung des Eisens und Aluminiums vom Mangan nach dem Azetatverfahren untersucht und die beste Vorschrift vom kolloidchemischen Standpunkt aus erklärt. Zu dieser Gruppe von Erscheinungen gehört es wohl, wenn in Alkali peptisiertes Cr_2O_3 imstande ist, andere Hydroxyde (die des Eisens, Kobalts, Nickels u. a.) kolloid in Lösung zu halten[4]).

In manchen Fällen ist unverkennbar, wie der entstandene Niederschlag, der zum Hydroxydsol peptisiert werden soll, beim Waschen Veränderungen erfährt, die ihn erst zum Peptisieren geeignet machen. Bei dem oft genannten Al_2O_3-Sol nach *Crum*[5]) geht man von einer etwa 8%igen Lösung der essigsauren Tonerde aus, von der man etwa 5 Teile mit 3 Teilen konzentrierter Essigsäure mischt. Beim Erhitzen scheidet sich ein basisches Salz, die sogenannte »Zweifachessigsaure Tonerde«, in kristallinischer Form aus. Dieses wird mit destilliertem Wasser ausgewaschen, wobei der ursprünglich kristallinische Niederschlag mehr und mehr in eine klebrige, amorph erscheinende Masse übergeht, während das zunächst klare Waschwasser immer trüber wird. Diese Masse wird unter kräftigem Rühren in einem Überschuß von Wasser peptisiert und die Flüssigkeit so lange gelinde erwärmt, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist.

---

[1]) Journ. Chim. Phys. **5**, 488 u. 636 (1907).
[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **112**, 283 (1920).
[3]) Bull. de l'Acad. Scienc. d. Crac. 1913, S. 572.
[4]) *C. F. Nagel*, Journ. Phys. Chem. **19**, 331 (1915).
[5]) Lieb. Ann. **89**, 156 (1854); siehe auch *Gann*, loc. cit., S. 571.

Hat das zu peptisierende Hydroxyd einen sauren Charakter, so muß es aus dem Salz in entsprechender Weise durch eine Säure freigemacht werden. Das häufig erwähnte V_2O_5-Sol wird in der Weise hergestellt, daß man festes NH_4VO_3 mit HCl verreibt, die ausgeschiedenen roten Flocken von V_2O_5 so lange auf einem Filter mit Wasser auswäscht, bis es durch das Filter zu laufen beginnt und dann das Filtergut durch Schütteln mit Wasser peptisiert[1]). Kleine Mengen von NH_4VO_3 wirken wohl als aktiver Elektrolyt. Zu der Gruppe dieser negativen Hydroxydsole gehören noch die Sole des Mo_2O_5[2]), Nb_2O_5[3]), Ta_2O_5[3]), OsO_2[4]) u. a.

Wenn auch hydrolytische Reaktionen und solche, bei denen das Hydroxyd unmittelbar in Frage kommt, weit überwiegen, so sind doch auch Fälle bekannt, in denen man durch Reduktion oder Oxydation zum gewünschten Oxyd gelangt. So bereitet man MnO_2-Sole, indem man eine neutrale Permanganatlösung mit Wasserstoffperoxyd[5]) oder mit einer schwach alkalischen Natriumarsenitlösung reduziert[6]); es ist in letzterem Fall nicht nötig, das Arsenat durch Dialyse zu entfernen. *Spring*[7]) hat schließlich solche Sole bereitet, indem er $Mn(OH)_2$ mit unterchloriger Säure oxydierte und das Reaktionsprodukt in Wasser peptisierte.

Bei einer Reihe elektrolytischer Reaktionen, die zu Oxyd- oder Hydroxydsolen führen, handelt es sich gleichfalls um Oxydationen oder Reduktionen. *Mc Cutcheon* und *E. F. Smith*[8]) stellen kolloide Lösungen von Al_2O_3, Y_2O_3 u. a. her, indem sie verdünnte $AlCl_3$- und YCl_3-Lösungen mit einer Amalgamkathode und rotierender Silberanode elektrolysieren. Bei der elektrolytischen Reduktion von Uranylchloridlösung erhielt *Samsonow*[9]) einen schwarzen Niederschlag von UO_2, der sich glatt in Wasser peptisieren ließ.

---

[1]) *W. Biltz*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1098 (1904).

[2]) *Freundlich* u. *Leonhardt*, loc. cit., S. 619.

[3]) *Hauser* u. *Lewite*, Zeitschr. f. angew. Chemie **25**, 100 (1912). Sie wurden durch Schmelzen von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 mit Alkali im Silbertiegel und nachfolgende Dialyse gewonnen.

[4]) *Ruff* u. *Rathsburg*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **50**, 484 (1917).

[5]) *Bredig* u. *March*, loc. cit., S. 673.

[6]) *Deiß*, Kolloidzeitschr. **6**, 69 (1910).

[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1143 (1883); siehe auch *Witzemann*, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1079 (1915). Dort auch ältere Literatur über diese Sole, die zu den ältest bekannten gehören.

[8]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1460 (1907).

[9]) Loc. cit., S. 534.

Wie immer wieder hervorgehoben wurde, sind viele dieser Hydroxydsole keineswegs mehr regelrechte hydrophobe Sole, sondern nähern sich stark den hydrophilen Solen. Im Gegensatz zu den Solen der Metalle, Sulfide usw. ist es bei ihnen oft schwierig, unter dem Ultramikroskop einzelne Teilchen zu erkennen. Dies liegt nicht allein daran, daß diese kleiner sind, sondern wesentlich auch an dem geringeren Unterschied in dem Brechungsvermögen zwischen Micellen und intermicellarer Flüssigkeit (vgl. S. 530), und dies hat wiederum seine Ursache in dem weit größeren Wassergehalt der Micellen, weswegen sie sich von der umgebenden Flüssigkeit viel weniger unterscheiden. Der höhere Wassergehalt hat weiter zur Folge, daß die Eigenschaften des Dispersionsmittels vielfach stärker verändert sind als bei den eigentlichen hydrophoben Solen, sobald der Gehalt an disperser Phase einigermaßen groß genug ist; die Micellen nehmen eben einen erheblichen Teil des Dispersionsmittels in Beschlag. Es äußert sich dies namentlich darin, daß die Zähigkeit der Sole bei größeren Gehalten merklich größer ist als die des Wassers; das wirksame Volum φ ist eben schon beträchtlich.

Mit dem größeren Wassergehalt der Micellen hängt auch wohl zusammen, daß man bei den Hydroxydsolen in höherem Maße mit chemischen Veränderungen der Micellen rechnen muß. Die Micellen eines Goldsoles können sich von denen eines anderen, das nach einem verschiedenen Verfahren bereitet worden ist, in der Natur des aktiven Elektrolyten, dessen Menge u. a. m. unterscheiden. Aber der Goldgehalt macht einen so wesentlichen Anteil der Micelle aus, daß diese Unterschiede doch meist zweiter Ordnung sind. Ähnliches gilt von den Micellen anderer Metallsole, der Sulfidsole usw. Bei den Hydroxydsolen dagegen besteht stark die Möglichkeit, daß man es mit einem wasserreicheren oder -ärmeren Hydroxyd zu tun hat oder auch mit wasserreicheren oder -ärmeren basischen Salzen. Kurzum, man hat bei Solen verschiedener Herstellungsart keine Gewähr dafür, daß nicht auch recht gründliche chemische Verschiedenheiten der Micellen vorhanden sind. Vieles deutet schon in diese Richtung. Die in der Kälte hergestellten braunroten Fe_2O_3-Sole unterscheiden sich in der Farbe merklich von den ziegelroten Solen, die in der Wärme bereitet werden. Erhitzt man das in der Kälte bereitete braunrote Sol in einem Silberrohr auf 200°, so verwandelt es sich in ein ziegelrotes Sol. Ein derartig ziegelrotes Sol gewinnt man auch durch langdauerndes Kochen von Ferriazetatlösung. Man nennt diese Sole vielfach Sole des Metaeisenoxydes. Daß sich die Reaktionsfähigkeit oder -geschwindigkeit der Micellen dabei geändert hat, geht daraus hervor, daß beim Einleiten von H_2S die braunroten Teilchen sich in schwarzes Sulfid verwandeln, die ziegelroten Teilchen

nicht[1]). Die durch bloße Dialyse gewonnenen Sole enthalten anscheinend allgemein wasserreichere Teilchen als die durch Peptisieren gefällter Flocken gewonnenen. Denn sie sind weit klarer, der Unterschied im Brechungsvermögen zwischen Micellen und intermicellarer Flüssigkeit ist geringer als bei den trüben opalisierenden Solen, wie man sie vielfach beim Peptisieren ausgeflockter Hydroxyde erzielt. Dieser Gegensatz wird namentlich bei ZrO_2- und ThO_2-Solen hervorgehoben; hierauf soll später (vgl. S. 869) noch näher eingegangen werden.

Stetig, leicht und umkehrbar läßt sich auch bei vielen Hydroxydsolen der Übergang zu einer echten Salzlösung durchlaufen. Wenn man von einer Metallsalzlösung ausgeht, die von vornherein etwas Hydroxyd kolloid gelöst enthält, etwa einer $FeCl_3$-Lösung, und sie dialysiert, so nimmt stetig der Gehalt an kolloidem Hydroxyd relativ zu, der an Cl'-Ion relativ ab, und gleichzeitig steigt die Empfindlichkeit gegenüber flockenden Elektrolyten. Setzt man umgekehrt zu einem Cl'-ionarmen Fe_2O_3-Sol wachsende Mengen von HCl, so nimmt die Hydroxydmenge ab, der Elektrolytgehalt zu, bis man wieder zu einer mehr oder weniger hydrolysierten Salzlösung gelangt[2]). Daß der Gehalt an kolloid gelöstem Hydroxyd das Verhalten vieler Schwermetallsalzlösungen merklich bestimmt, ist bekannt; so rührt das sog. Altern dieser Lösungen davon her[3]).

Trotz der Verwandtschaft mit den hydrophilen Solen sind die Hydroxydsole dennoch in dem vorangehenden Abschnitt der lyophoben Sole eingegliedert worden, weil sie in ihren Beständigkeitsbedingungen diesen so weitgehend entsprechen. Sie sind eben entschieden elektrokratisch: In möglichst gereinigtem Zustand ausgezeichnet durch eine erhebliche, einsinnige kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit und durch eine Empfindlichkeit gegen Elektrolyte in kleinen Konzentrationen, auch gegen solche, wie die Alkalisalze anorganischer Säuren. Basische Hydroxyde, wie die des Eisens, Aluminiums, Chroms usw., geben positive Sole, saure Hydroxyde, wie die des fünfwertigen Vanadins, Niobs, Tantals usw., negative.

Die Hydrosole radioaktiver Stoffe.

Als man die Lösungen radioaktiver Stoffe untersuchte, stieß man auf Erscheinungen, die kaum anders zu deuten waren, als daß diese Stoffe

---

[1]) *E. A. Schneider*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2242 (1891).

[2]) *J. Duclaux*, Kolloidzeitschr. **7**, 73 (1910); *Kuriloff*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **79**, 88 (1913); *Neidle*, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2334 (1917).

[3]) Siehe z. B. *Denham*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 378 (1908).

bisweilen kolloid in Lösung seien. Folgender von *Paneth*[1]) angestellte Versuch ist besonders augenfällig: Er dialysierte eine neutrale Lösung von Radiobleinitrat gegen reines Wasser; die Lösung enthielt außer Blei noch *Ra* D, *Ra* E und Polonium. Blei und *Ra* D dialysierten glatt hindurch, *Ra* E und Polonium dagegen nicht. Dies läßt sich damit erklären, daß sich *Ra* D, das mit Blei isotop ist, wie dieses als Nitrat kristalloid in der Lösung findet; *Ra* E ist dagegen mit Wismut isotop, sein Nitrat könnte völlig hydrolysiert sein, und das Hydroxyd ist vielleicht, kolloid gelöst, außerstande, die Membran zu durchdringen. Vom Polonium, das ein höheres Homologe des Tellurs ist, läßt sich nicht ohne weiteres sagen, in welcher Form es vorhanden sein wird; aber daß sein Nitrat weitgehend hydrolysiert und das Hydroxyd dann ebenfalls kolloid in Lösung bleibt, ist nicht unwahrscheinlich. Drängt man die Hydrolyse durch Säurezusatz zurück, so dialysieren auch *Ra* E und Polonium durch die Membran. In ammoniakalischer Lösung — es wurde eine Lösung von Polonium und Thorium B (isotop mit Blei) untersucht — war die Dialyse noch geringer als in neutraler Lösung.

Diese Versuche wurden durch Messungen der reinen Diffusion völlig bestätigt. Polonium und Thorium B hatten in ammoniakalischer Lösung eine viel kleinere Diffusionskonstante als in saurer, in der die theoretisch zu erwartende Diffusionsgeschwindigkeit des betreffenden Salzes erreicht wurde. So war die Diffusionskonstante, in qcm/Tag gerechnet, für Polonium in $^1/_2$-normaler NH_3-Lösung 0,19 gegen 0,77 in saurer. Bei Thorium B waren die entsprechenden Zahlen 0,37 und 0,68.

Von ganz anderer Seite gelangte gleichzeitig *Godlewski*[2]) zu der Auffassung, daß man es oft bei den Lösungen radioaktiver Stoffe mit kolloiden Lösungen zu tun habe. Er elektrolysierte solche Lösungen und fand, daß sich ihr ungewöhnliches Verhalten nicht auf Grund der Annahme elektrolytisch wandernder Ionen erklären ließ, während sich alle Beobachtungen zwanglos ordneten, wenn man eine Kataphorese kolloider Teilchen annahm.

Es sollen die Erscheinungen bei der Radiumemanation betrachtet werden. Man habe eine wäßrige Lösung der Emanation. Diese zerfällt im Laufe der Zeit, und es entstehen aus ihr die Elemente *Ra* A, B und C, die eine so kurze Lebensdauer haben, daß man ihre Anwesenheit und Menge an den Zerfallskurven gut erkennen kann; und zwar werden alle drei

[1]) Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. zu Wien **121**, 2193 (1912); Kolloidzeitschr. **13**, 1, 279 (1913).

[2]) Bull. d. l'Acad. d. Scienc. d. Crac. 1913, 335, 1914, 30; Kolloidzeitschr. **14**, 229 (1914).

nebeneinander im Wasser vorhanden sein. Alle drei Elemente haben metallischen Charakter: *Ra* A ist isotop mit Polonium, *Ra* B mit Blei, *Ra* C mit Wismut. Wären sie als Ionen in der Lösung enthalten, so sollte man erwarten, daß sie sich bei der Elektrolyse nach Maßgabe ihrer Stellung in der Spannungsreihe und ihrer Konzentration an der Kathode abscheiden sollten. Dies trifft aber durchaus nicht zu: Man findet vielmehr das *Ra* A an der Anode, *Ra* B an der Kathode, *Ra* C zum Teil an der Anode, zum Teil an der Kathode. Verständlich wäre dies Verhalten, wenn man annähme, es handle sich um eine Kataphorese. Die Teilchen des *Ra* A müßten als negative Micellen vorhanden sein, was durchaus wahrscheinlich ist, mag man sie als Metall- oder Oxydteilchen ansehen. Ebenso wahrscheinlich ist, daß *Ra* B ein positives Sol gibt, denn die Sole des Bleioxyds sind positiv. Beim *Ra* C könnte man schwanken, ein negatives Sol ist aber in der Regel das Wahrscheinliche. Daß das *Ra* C zum Teil an der Anode, zum Teil an der Kathode erscheint, möchte folgenden Grund haben: Es entsteht aus *Ra* B durch eine β-Strahlenumwandlung. Die Kraft des radioaktiven Rückstoßes ist also gering. Bildet sich ein *Ra* C-Atom in einer Gruppe von *Ra* B-Atomen, so wird es nicht notwendig von ihnen loskommen, sondern wird in einem kolloiden Gemisch mit ihnen zur Kathode wandern, wie etwa Teilchen eines negativen Sols in einem Überschuß positiver Teilchen zur Kathode wandern (vgl. S. 657). *Ra* B ist dagegen scharf von *Ra* A getrennt, weil es aus ihm durch eine α-Strahlenumwandlung entsteht, und die Kraft des Rückstoßes groß ist.

$H^{\cdot}$- und OH'-Ionen, mehrwertige Kationen und Anionen wirkten nun ganz, wie man erwarten sollte. Säuren werden positive Teilchen stärker aufladen, negative zunächst flocken, dann sie umladen. Tatsächlich steigt in saurer Lösung die an der Kathode abgeschiedene Menge *Ra* B; die an der Anode abgeschiedenen Mengen *Ra* A und *Ra* C nehmen ab, bei größeren Säurekonzentrationen treten *Ra* A und *Ra* C gleichfalls an der Kathode auf (Umladung). Bei viel größeren $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen, in normaler Lösung, nimmt die Aktivität der Kathode stark ab. Dies deutet darauf hin, daß jetzt die radioaktiven Metalle zu Ionen gelöst sind und entsprechend ihrer äußerst kleinen Konzentration nur in geringer Menge ausgeschieden werden. Im Einklang damit steht, daß *Ra* B, das sich am leichtesten in Säuren löst, am ersten an Menge abzunehmen beginnt.

Das Verhalten bei Zusatz von Alkali ist das genaue Gegenstück. Die Menge *Ra* B an der Kathode nimmt zunächst ab, weil es geflockt wird, und bei größeren Konzentrationen an OH'-Ion tritt es infolge der Umladung an der Anode auf; die Mengen an *Ra* A und C nehmen an der Anode zu.

Al'''-Ion verringert die Menge der anodisch abgeschiedenen Stoffe stark — Koagulation —, bei etwas größeren Konzentrationen läßt es sie an der Kathode auftreten — Umladung. Das Zitration bildet wiederum das Gegenstück.

Die Wechselwirkungen dieser Sole radioaktiver Stoffe mit anderen positiven und negativen Solen gehorchen der auf S. 657 erörterten Theorie. Die Erscheinungen bei der Kapillaranalyse sind nicht ganz eindeutig: In manchen Fällen beobachtet man ein Verhalten, wie es der Theorie entspricht; in anderen beobachtet man kein Aufsteigen im Filtrierpapier, wo man es erwarten sollte. Dies ist aber leicht damit zu erklären, daß die kleinen Mengen Radioelemente von Papier adsorbiert werden.

So überraschend gut sich auch die Folgerungen aus dieser Auffassung bestätigen, so groß sind doch im Grunde die Schwierigkeiten, die sie dem Verständnis bieten. Handelt es sich, wie im eben erörterten Fall der Abkömmlinge der Radiumemanation, um Metalle, so kann man sich ja vorstellen, daß schon Gruppen von nur wenigen Atomen oder gar ein einzelnes Atom mit einer erheblichen Zahl von Wassermolekülen eine Micelle darstellen kann. Auch im Gasraum bilden die Atome dieser Elemente große, molekülreiche Ionen von etwa 10 $\mu\mu$ Durchmesser[1]). Man sieht aber dann auch, daß eben, wie auf S. 731 erörtert wird, zwischen molekulardispers und wahrhaft gelöst wohl zu unterscheiden ist: Man hätte hier eine molekulardisperse Lösung der radioaktiven Metalle; diese trägt aber keinesfalls das Gepräge einer echten Lösung, sondern vielmehr das einer kolloiden, weil offenbar nicht die Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel eintritt, die die Bildung der eigentlichen Lösungsmoleküle ausmacht.

Betrachtet man die Teilchen als Hydroxydteilchen, so sind die Schwierigkeiten größer. Die in Frage kommenden Mengen sind so klein, daß die Hydroxyde vollständig in ihre Ionen dissoziiert sein müßten und nicht als Hydroxydmicellen anwesend sein könnten. Man kann mit *Paneth* die Löslichkeit des Thorium B-Hydroxyds gleich der des Bleihydroxyds zu $5 \cdot 10^{-4}$ Mol. i. L. annehmen. Ist dies nun nach der Gleichung

$$ThB(OH)_2 = ThB^{\cdot\cdot} + 2\,OH'$$

dissoziiert, so wäre das Löslichkeitsprodukt bei völliger Dissoziation

$$(ThB^{\cdot\cdot}) \cdot (OH')^2 = 1{,}25 \cdot 10^{-10}.$$

Die Konzentration des dissoziierten NH_4OH betrug in einem Versuch

---

[1]) *Debierne*, Le Radium **6**, 97 (1909); *Eckmann*, Jahrb. d. Radioaktiv. u. Elektr. **9**, 195 (1913).

$3 \cdot 10^{-3}$. Es müßte also die Thorium B-Konzentration $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ Mol i. L. betragen, um das Löslichkeitsprodukt zu erreichen. Diese war in Wirklichkeit nur von der Größenordnung 10^{-11}, also eine Million mal kleiner.

Zsigmondy[1]) möchte den Widerspruch dadurch aufklären, daß er folgendes annimmt: Die Micellen bestehen nicht einfach aus den Hydroxyden der Radioelemente, sondern diese Hydroxyde sind von anderen von vornherein im Wasser vorhandenen kolloiden Hydroxydteilchen adsorbiert und bewegen sich mit diesen. Man müßte dabei verlangen, daß die Radioelemente spezifisch adsorbiert werden, in dem Sinne, daß das Element mit dem schwerer löslichen Hydroxyd auch reichlicher von dem betreffenden Wasserkolloid adsorbiert wird, als das mit dem leichter löslichen Hydroxyd. Nun besteht in der Tat die auf S. 298 betrachtete Beziehung, daß die Radioelemente von schwer löslichen Adsorbentien um so stärker adsorbiert werden, je schwerer löslich die gleiche Verbindung des Radioelements unter diesen Bedingungen ist. Man hätte also durchaus ein Recht, anzunehmen, daß von kolloid in Wasser als Verunreinigung vorhandenen Al_2O_3-Teilchen ein schwerer lösliches *Ra* C-Hydroxyd reichlicher adsorbiert wird, als ein leichter lösliches *Ra* B-Hydroxyd. Allerdings wird man weiter annehmen müssen, daß positive wie negative Kolloidteilchen im Wasser als Verunreinigungen vorhanden sind, die sich gegenseitig nicht stören, vielleicht weil ihre Mengen so klein sind.

Hydrophobe Sole organischer Stoffe.

Viele organische Stoffe geben in Wasser Emulsionen und Suspensionen oder kolloide Lösungen, die durchaus hydrophobes Gepräge tragen. Die von *Ellis*[2]) und *Powis*[3]) untersuchten Ölemulsionen wurden mehrfach hervorgehoben. Sie wurden gewonnen, indem man ein möglichst säurefreies Zylinderöl (es enthielt etwa 0,3% Säure), einen Petroleumkohlenwasserstoff also, mit reinem Wasser tagelang schüttelte. Die Mastixsuspension ist ein weiteres Beispiel. Sie verhält sich durchaus wie ein hydrophobes Sol, auch bezüglich der Flockung durch Elektrolyte (vgl. S. 587). Diese Suspension wird bekanntlich in der Weise hergestellt, daß man eine alkoholische Mastixlösung in einen Überschuß von Wasser gießt. Dies Verfahren in der richtigen Verdünnung und bei Gegenwart geeigneter peptisierender Elektrolyte ist von recht allgemeiner Anwendbarkeit und gestattet die Herstellung von Solen vieler organischer Stoffe, des Anthrazens

---

[1]) Vgl. *Paneth*, Kolloidzeitschr. **13**, 304 (1913).
[2]) Loc. cit., S. 573.
[3]) Loc. cit., S. 573.

des *p*-Azoxyanisols, des Cholesterins[1]) u. a. m. Die kolloiden Lösungen des Lezithins stehen dagegen, ähnlich wie die Schwefelsole nach *Odén*, derart zwischen hydrophoben und hydrophilen Solen, daß sie zweckmäßig erst später behandelt werden (vgl. S. 889). Das gleiche gilt von den Farbstofflösungen, wenn auch viele von ihnen, wie die des Kongorubins, Benzopurpurins, Anilinblaus so hydrophob sind[2]), daß sie unbedenklich als Beispiele bei den hydrophoben Solen betrachtet werden konnten[3]).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die von *Barger*[4]) untersuchten, von Jod blau gefärbten kolloiden Saponarinlösungen von Elektrolyten durchaus nach den Regeln geflockt werden, die für negative hydrophobe Sole gelten. Bei den hydrophilen Solen begegnet man noch den vielen weiteren Fällen, in denen ein hydrophiles Sol durch geeignete Eingriffe in ein hydrophobes verwandelt wird (vgl. S. 833).

β) Nichtwäßrige lyophobe Sole.

Lyophobe Sole in organischen Dispersionsmitteln.

Sole in organischen Dispersionsmitteln sind in nicht geringer Zahl hergestellt worden, unter weitgehender Abänderung von Dispersionsmittel und disperser Phase. Man kennt Sole in Kohlenwasserstoffen, wie Methan und Pentan, in Alkoholen (Methyl-, Äthyl-, Isobutylalkohol u. a.), in Glyzerin, in Äthyläther u. a. Als disperse Phase findet man namentlich Metalle und Elemente, wie Selen und Tellur, nur vereinzelt Sulfide und Salze. Über die Beständigkeitsbedingungen weiß man aber kaum etwas Zuverlässiges, so daß es zurzeit einigermaßen willkürlich ist, ob man solche Sole als lyophobe oder lyophile bezeichnet. Im Anschluß an das Verhalten in Wasser werden diejenigen hier als lyophobe betrachtet, bei denen sich die Micellen in ihrer Natur einschneidend von der intermicellaren Flüssigkeit unterscheiden.

Am besten bekannt sind die Sole der Metalle, da sich bei ihnen vorzüglich das *Svedbergsche*[5]) Verfahren des Zerstäubens durch oszillatorische

---

[1]) *Porges* u. *Neubauer*, Biochem. Zeitschr. **7**, 152 (1908); *Berczeller*, Biochem. Zeitschr. **66**, 218 (1914). Das sorgfältig gereinigte Cholesterin bedingt keine Erniedrigung der Oberflächenspannung, wohl aber vielfach ungereinigte Präparate; siehe ferner auch *Wedekind*, Kolloidzeitschr. **8**, 303 (1911).

[2]) Auch das von *Haller* [Kolloidzeitschr. **22**, 117 (1918)] untersuchte Sol des Paranitranilinrots ist hydrophob.

[3]) Die von *Raffo* u. *Rossi* [Kolloidzeitschr. **11**, 120 (1912)] beschriebene Lösung des Pentamerkuriazetanilidazetats hat mehr hydrophiles Gepräge.

[4]) Loc. cit., S. 254.

[5]) Loc. cit., S. 701.

Entladungen anwenden läßt. Es wurde schon oben erwähnt, daß es *Svedberg* auf diesem Wege gelang, bei der Temperatur der flüssigen Luft und in einer Wasserstoffatmosphäre die Sole des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums in Methan, Pentan und Äthyläther als Dispersionsmittel herzustellen. Das ausgeprägte Verhalten der Farbe dieser Sole wurde schon auf S. 528 erörtert. In Äthyläther und Isobutylalkohol als Dispersionsmittel hat er auch viele andere Metalle peptisiert, edle wie Silber, Gold und die Platinmetalle und auch unedle Leicht- und Schwermetalle (*Ca, Sr, Ba; Zn, Cd, Hg; Al, La, Ce; Tl; Sn, Pb; As, Sb, Bi; V, Ta; Cr, Mo, W, U; Mn, Fe, Co, Ni*).

So wenig klar die Beständigkeitsbedingungen dieser Sole im einzelnen sind, so fügt sich doch das Gesamtbild dem bei Wasser als Dispersionsmittel beobachteten Verhalten durchaus ein. Während Wasser als stark dissoziierendes Dispersionsmittel den einen Grenzfall darstellt, kann als Gegenbeispiel eines schwach dissoziierenden Dispersionsmittels Äthyläther gelten. Da zeigt sich zunächst, daß die Fähigkeit zu dissoziieren und damit elektrisch aufzuladen so notwendig für die Herstellung kolloider Lösungen ist, daß sich mit einem einigermaßen reinen Äthyläther bei gewöhnlicher Temperatur kein Metallsol bereiten läßt. Es sind zwei Wege bekannt, dem abzuhelfen: Einmal kann man dem Äther Stoffe zusetzen, die die Kolloidbildung fördern. Es sind das Stoffe, die das Dissoziationsvermögen des Dispersionsmittels erhöhen und so die Erzeugung von Elektrizitätsträgern begünstigen; denn es gehören Wasser, Benzoesäure u. a. dazu. Setzt man zu Äthyläther etwa 4% Wasser, so kann man bei Zimmertemperatur ein Platinsol herstellen.

Dann hängt die Beständigkeit sehr stark von der Temperatur ab, eigentlich auffallender, als man es sonst bisher bei Hydrosolen in der Regel beobachtet. Der Temperaturkoeffizient ist so groß, daß man geradezu mit *Svedberg* eine kritische Flockungstemperatur angeben kann, oberhalb der ein Sol unbeständig ist, während es sich unterhalb mehr oder minder lange Zeit halten läßt. Ultramikroskopisch konnte bei einem Platinsol in Äthyläther nachgewiesen werden, daß bei der kritischen Flockungstemperatur die Teilchenzahl scheinbar sprungweise stark abnimmt[1]). Es wurde schon mehrfach (vgl. S. 439) hervorgehoben, daß man notwendig einen kritischen Wert eines bestimmten Parameters feststellen kann, wenn der Differentialquotient der fraglichen Eigenschaft nach diesem Parameter groß genug ist; so findet man eine »metastabile Grenze« bei der Keimbildungsgeschwindigkeit,

[1]) *Svedberg* u. *Inouye*, Kolloidzeitschr. **9**, 153 (1911).

einen Schwellenwert bei der Koagulationsgeschwindigkeit. Ähnlich steht es wohl auch hier.

Daß es bei dem reinen Äthyläther bei Zimmertemperatur nicht gelingt, ein Metallsol herzustellen, liegt daran, daß man sich für die bisher untersuchten Metalle oberhalb der kritischen Flockungstemperatur befindet. Kühlt man genügend weit ab — wobei man um so tiefer kühlen muß, je reiner der Äther ist —, so gelingt die Herstellung eines Sols. Die nachfolgende Tabelle lehrt den Zusammenhang zwischen Wassergehalt des Äthyläthers und kritischer Flockungstemperatur t_k kennen; es ist außerdem die Temperatur t_z angegeben, die das Dispersionsmittel während des Zerstäubens hatte.

Tabelle 139.

Kritische Flockungstemperatur eines wasserhaltigen Platinäthyläthersols.

Gehalt an Wasser in Gramm auf 1 L. der Lösung	t_k (in Grad)	t_z (in Grad)
Spuren	— 48	— 78
»	— 28	— 74
»	— 8,5	— 20
»	— 6,7	— 20
1,50	— 0,8	— 20
3,01	+ 11,5	— 20
3,87	+ 21,0	+ 15
3,87	+ 23,0	+ 15
3,87	+ 22,2	+ 15
7,74	+ 39	+ 15
38,7	stabil beim Sieden	+ 14
77,4	» » »	+ 14

Man darf annehmen, daß für die Beständigkeit der nur bei sehr tiefen Temperaturen haltbaren Sole immer noch kleine Verunreinigungen verantwortlich sind; denn *Svedberg* gelang es, Äther so sorgfältig zu reinigen, daß ein Platinsol selbst bei — 80° unbeständig war.

Bei anderen Stoffen, der Benzoesäure z. B., tritt mit wachsender Konzentration ein Maximum der Beständigkeit auf; der Fremdstoff wirkt nicht bloß als Peptisator, sondern auch als Koagulator.

Welche Eigenschaft eigentlich den großen Temperaturkoeffizienten der Flockungsgeschwindigkeit bedingt, ob wesentlich nur die Bildung von Elektrizitätsträgern oder die starke Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit des Dispersionsmittels, läßt sich nicht sagen. Bei der Vergröberung von Kolloidteilchen und dem damit zusammenhängenden Adsorptionsrückgang

wurde auch ein großer Temperaturkoeffizient beobachtet (vgl. S. 642); ob dies mehr als eine äußere Ähnlichkeit ist, steht dahin. Die Beständigkeit der Sole sinkt ferner mit zunehmendem Gehalt an disperser Phase.

Ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie für das Platin gelten für andere Edelmetalle in Äthyläther. Die unedlen geben unbeständige Sole und keine scharf gekennzeichnete Flockungstemperatur.

Die Sole in Dispersionsmitteln, deren Eigenschaften zwischen denen des Wassers und des Äthyläthers liegen, zeigen Beständigkeitsbedingungen, die vorerst noch unentwirrbar sind. Sowohl die Eigenschaften des Dispersionsmittels als die der dispersen Phase, und vor allem der Verunreinigungen sind von Einfluß. Um ein Beispiel von der Mannigfaltigkeit dieser Verhältnisse zu geben, sei erwähnt, daß nach *Svedberg*[1]) ein Platinäthylalkosol bei Zimmertemperatur unbeständig ist, ein Platin-n-Propylalkosol beständig; nicht einmal bei stundenlangem Erhitzen auf 125° fällt es aus. Cer gibt ein beständiges Isobutylalkosol, Lanthan nicht; Platin und Palladium geben gleichfalls beständige Isobutylalkosole, Iridium nicht. Nach *E. A. Schneider*[2]), der mit einem auf ganz anderem Wege hergestellten Silberalkosole arbeitete (vgl. S. 728), wird dieses von Isopropylalkohol rasch ausgeflockt, von Propylalkohol nicht.

Daß die Eigenschaften sich gerade so stark mit kleinen Zusätzen ändern, erinnert an das Verhalten der Leitfähigkeit dieser Dispersionsmittel[3]) und weist auf die Wichtigkeit der Anwesenheit von Elektrizitätsträgern hin.

Burton[4]) hat eine Reihe Metalle nach dem *Bredigschen* Verfahren in einigen organischen Flüssigkeiten zerstäubt. In Methyl- und Äthylalkohol gelang dies nur bei unedleren Metallen wie *Zn, Sn, Pb, Bi, Fe*; das edelste Metall, bei dem es ging, war *Cu*. Die Teilchen all dieser Sole waren positiv geladen. Umgekehrt konnten in Äthylmalonat nur edle Metalle (*Ag, Au, Pt*) zerstäubt werden. Die Sole waren alle negativ. Dies führte *Burton* zu folgender Anschauung: Die Alkohole wirken als schwache Basen und bedingen, daß die peptisierten Metalle, mit Oxydschichten überzogen, positive Hydroxydsole geben. Das Äthylmalonat gibt dagegen entsprechend seiner mehr sauren Natur nur Wasserstoff ab. Die Edelmetalle bilden demgemäß Hydride und sind daher negativ geladen. Aus dem gleichen Grunde wären sie es auch im Wasser. Diese Überlegung wäre zwingender, wenn man Dispersionsmittel kennte, in denen sich die Edelmetalle deshalb zu positiven Solen peptisieren ließen, weil dort eine Hydridbildung ausgeschlossen wäre.

---

1) Nov. Act. reg. soc. scient. Upsal. (4), **2**, Nr. 1, S. 109.
2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **7**, 339 (1894).
3) Vgl. *Walden*, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 129 (1906).
4) Phil. Mag. (6), **11**, 441 (1906).

Das *Svedbergsche* Verfahren ist nicht das einzige, nach dem man Metallsole herstellen kann. Schon früher hat *E. A. Schneider*[1]) solche in nichtwäßrigen Dispersionsmitteln, wie Äthylalkohol und Glyzerin, dadurch bereitet, daß er wäßrige Metallsole gegen immer erneuerte Mengen des anderen Dispersionsmittels dialysierte. Dies Verfahren geht offenbar nur bei Flüssigkeiten, in denen das Wasser löslich ist, und die bei Gegenwart von Wasser durch die Dialysiermembran dringen, also namentlich bei Flüssigkeiten wie Methyl- und Äthylalkohol, für die es *Schneider* auch angewandt hat. Er hat nicht bloß Metallsole wie die des Silbers in Äthylalkohol und Glyzerin in dieser Weise gewonnen, sondern auch z. B. ein Alkosol des Au_2S_2. Silbersole konnte er auch in der Weise erhalten, daß er das Flockungsgut eines *Carey Leaschen* Silbersols nach dem Auswaschen in Alkohol peptisierte.

Wa. Ostwald[2]) bereitete kolloide Lösungen des Nickels in Benzol, indem er eine Lösung von $Ni(CO)_4$ in dieser Flüssigkeit durch Erwärmen zersetzte. Ein Dispersionsmittel, in dem sich leicht Sole herstellen lassen, ist Pyridin. Bei einer Reihe von Metallen (*Ag*, *Ni* u. a.) haben *Pieroni* und *Girardi*[3]) kolloide Lösungen bereitet, indem sie die betreffenden Metalle in der Lösung mit Pyrogallol reduzierten. Schwefelsole erhielten sie, indem sie die Lösungen von Schwefel oder einem Kaliumpolysulfid in Pyridin mit Wasser zersetzten. Durch Belichten von Lösungen des rhombischen Schwefels in Benzol, Tetrachlormethan, Chloroform erhält man gleichfalls kolloide Lösungen des S_μ-Schwefels[4]). Auch Phosphor scheidet sich zuerst in kolloider Verteilung aus, wenn man seine Lösung in Schwefelkohlenstoff belichtet[5]). Hier sei auch der Lösungen des Jods in Wasser und in vielen organischen Lösungsmitteln gedacht. Eine ultramikroskopische Untersuchung *Amanns*[6]) ergab, daß in vielen Fällen Micellen zu erkennen sind, die manchmal erst beim Belichten auftreten oder dabei in charakteristischer Weise verändert werden. Man muß neben wahrhaft gelösten Teilchen — Jodionen, Jodmolekülen, Molekülen, die aus Jod und dem Lösungsmittel bestehen — noch eine große Reihe von Micellen unterscheiden. Derartige kolloide Lösungen sind wohl richtiger zu den hydrophilen Solen zu zählen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1164 (1895).

[2]) Kolloidzeitschr. **15**, 204 (1914).

[3]) Kolloidzeitschr. **15**, 159 (1914).

[4]) *Wigand*, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 423 (1911); *W. Biltz*, Kolloidzeitschr. **12**, 296 (1913).

[5]) *Siedentopf*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 692 (1910).

[6]) Kolloidzeitschr. **6**, 235 (1910); **7**, 67 (1910); Kolloidchem. Beiheft. **3**, 337 (1912).

Sole der Salze usw. kann man auch erzielen, indem man die Kondensationsreaktionen, die man in Wasser verwendet, sich in dem betreffenden Dispersionsmittel abspielen läßt. Voraussetzung ist die Anwesenheit geeigneter Peptisatoren und eine so niedrige Temperatur, wie es im allgemeinen die Beständigkeitsbedingungen in der fraglichen Flüssigkeit fordern.

Es kommt vor, daß sich die im Wasser befindlichen Micellen eines Sols beim Schütteln mit einer organischen Flüssigkeit zwischen beide Phasen verteilen; aber die zweite Phase darf von der wäßrigen nicht allzu verschieden sein, man muß sich also in der Nähe des kritischen Mischungspunktes befinden[1]).

b) Die lyophilen Sole.

Immer wieder ist betont worden, daß kein grundsätzlicher Gegensatz zwischen lyophoben und lyophilen Solen besteht, und daß man viele Zwischenstufen zwischen beiden kennt. Trotzdem erscheint es zweckmäßig, die lyophilen Sole in einem besonderen Abschnitt zu besprechen. Man wäre sonst genötigt gewesen, in fast jedem Absatz der vorangehenden Teile am Ende ein ganz anderes Verhalten der ausgesprochen lyophilen Sole zu beschreiben als das anfangs beschriebene Verhalten der ausgesprochen lyophoben. Es schien mir dies nachteiliger als der gewisse Mangel an Folgerichtigkeit, der darin liegt, daß manches, was jetzt über die lyophilen Sole gesagt wird, rückgreifend in bestimmtem Umfang auch auf die lyophoben ausgedehnt werden muß.

Dieser Abschnitt der Kolloidchemie ist besonders wichtig. Für die Lebensvorgänge so bedeutsame Gebilde wie die Lösungen der Eiweißstoffe, der Stärke u. a. m. gehören hierher. Um so lebhafter empfindet man den Mangel unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet. Zwei Umstände sind es, die das Eindringen sehr erschweren. Einmal sind es Schwierigkeiten, die in den Untersuchungsverfahren liegen. Viele Verfahren, die bei den lyophoben Solen vorzüglich anwendbar sind, versagen bei den lyophilen. Mit dem Ultramikroskop kann man oft wenig anfangen, sei es, daß die Micellen zu klein sind, oder daß der Unterschied im Brechungsvermögen zwischen Micellen und intermicellarer Flüssigkeit nicht groß genug ist; so kommt es nicht zu einem unmittelbaren Bestimmen der Teilchenzahl und -größe. Das elektrokinetische Verhalten ist verwickelter, weil die Teilchen der lyophilen Sole meist von vornherein keine einsinnige Ladung tragen, sondern dem isoelektrischen Punkt nahestehen, so daß

[1]) *Lash Miller* u. *Mc Pherson*, loc. cit., S. 665.

sie leicht bei nur kleinen Veränderungen in der Zusammensetzung der Lösung ihr Vorzeichen ändern. Es ist somit schwerer, aus dem elektrokinetischen Verhalten weitere Schlüsse zu ziehen.

Noch größere Schwierigkeiten beruhen auf den Eigenschaften der dispersen Phase lyophiler Sole selbst. Die kolloid gelösten Stoffe, wie die Eiweißstoffe, Kohlehydrate u. dgl., sind ganz unverhältnismäßig reaktionsfähiger als die kolloid gelösten Stoffe der meisten lyophoben Sole. Sie neigen vor allem zu Reaktionen mit dem Dispersionsmittel, in wäßrigen Solen also zu allen möglichen hydrolytischen Reaktionen. Dies erschwert nicht nur unmittelbar das Arbeiten, weil nicht feststeht, ob man nach kürzerer oder längerer Zeit dasselbe Sol in der Hand hat wie am Anfang. Es erschwert auch alle Schlüsse, die man etwa auf die Teilchenzahl und -größe ziehen kann. Findet man auf Grund irgendwelcher Verfahren kleinere Teilchen, so weiß man nicht, sind sie wirklich mit den ursprünglichen Teilchen wesensgleich, oder sind sie chemisch durchaus verschieden. Es kommt noch hinzu, daß diese hydrolytischen Reaktionen in starkem Maße abhängig sind von der H'- und OH'-Ionenkonzentration der Lösung, und daß sich diese infolge eben dieser hydrolytischen Reaktionen ändern kann. Streng genommen sollte man stets auf Unveränderlichkeit der H'- und OH'-Ionenkonzentration achten, wenn man das Verhalten hydrophiler Sole verfolgt.

Da man weit davon entfernt ist, diese Schwierigkeiten überwunden zu haben, so läßt sich verhältnismäßig wenig Allgemeines über lyophile Sole sagen. Der allgemeine Teil tritt gegenüber dem besonderen zurück.

1. Allgemeiner Teil.

Herstellung lyophiler Sole und Natur ihrer Micellen.

Die lyophoben Sole sind weitgehend künstliche Erzeugnisse, die man mit Hilfe besonderer Verfahren im Laboratorium herstellt. Die lyophilen Sole sind dagegen oft natürliche Gebilde, wie etwa die vielen Eiweißlösungen, die im Protoplasma oder in den Körperflüssigkeiten der Lebewesen vorkommen; oder man kann sie mehr oder minder leicht aus natürlich vorkommenden festen Stoffen erzeugen, indem man diese in Wasser oder einem anderen Dispersionsmittel peptisiert. Insofern unterscheidet sich die Herstellung einer kolloiden Lösung von Stärke, Agar, Gelatine, Eiweiß u. a. äußerlich nicht von der einer Lösung eines echt gelösten Stoffes.

Selbstverständlich gibt es auch lyophile Sole, die man auf ähnlichem

Wege bereitet wie die lyophoben. So können die lyophilen Sole der Kieselsäure und der Zinnsäure in der Weise hergestellt werden, daß man Kiesel- oder Zinnsäuresalze ansäuert und dialysiert.

Schon die Ähnlichkeit in der Art der Herstellung läßt die lyophilen Sole den gewöhnlichen Lösungen ähnlicher erscheinen als die lyophoben Sole. Sie unterscheiden sich von ihnen äußerlich oft dadurch, daß sie schwach getrübt sind, also einen deutlichen Tyndallkegel zeigen, daß sie nicht oder nur langsam durch Membrane dialysieren, daß sie den Siedepunkt des Dispersionsmittels nicht oder nur wenig erhöhen, den Gefrierpunkt nicht oder nur wenig erniedrigen. Die Unterschiede sind also nur solche des Grades. Daher steht der Auffassung nichts im Wege, daß auch in den lyophilen Solen wie in den echten Lösungen die Stoffe bis zu ihren Molekülen aufgeteilt sind, nur daß die Moleküle so groß sind, daß sie ein Tyndallphänomen erzeugen können, daß sie nicht durch Membrane diffundieren und nur eine geringe Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung verursachen, weil die molare Konzentration der Lösung stets verhältnismäßig klein bleibt. Zweifellos wird es sich nicht bei den Lösungsmolekülen um die Moleküle des betreffenden trockenen festen Stoffes selber handeln, sondern diese werden viele Wassermoleküle gebunden haben, so daß amikronische oder submikronische Teilchen des gequollenen Stoffes die Micellen der lyophilen Sole ausmachen werden. Man hat zurzeit nur selten die Möglichkeit, zu entscheiden, ob sich wirklich diese Wassermoleküle um Einzelmoleküle des betreffenden Stoffes scharen, oder ob zwei oder mehr Moleküle des Stoffes außer den Molekülen des Dispersionsmittels in den Micellen enthalten sind.

Da es möglich, ja in vielen Fällen wahrscheinlich ist, daß Lösungen hochmolekularer Stoffe, in denen diese bis zu den Einzelmolekülen aufgeteilt sind, die Eigenschaften kolloider Lösungen haben, scheint mir das ein Grund zu sein, den Begriff »molekulardispers« nur mit Vorsicht anzuwenden, jedenfalls stets im Bewußtsein, daß ein stetiger Übergang vorhanden ist und daß eine molekulardisperse Lösung auch die Eigenschaften einer kolloiddispersen annehmen kann. Ferner ist beim Begriff molekulardispers immer zu bedenken, daß damit meist nicht das Hauptkennzeichen der echten Lösung getroffen ist. Es ist für diese weniger kennzeichnend, daß die Aufteilung des gelösten Stoffes bis zu den Molekülen vor sich gegangen ist, als daß in ihnen verhältnismäßig kleine Lösungsmoleküle vorhanden sind, die durch die Wechselwirkung des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel entstanden sind[1]).

---

[1]) Siehe *Kruyt*, Kolloidzeitschr. **20**, 239 (1917).

Nun ist es nicht gesagt, daß die in dieser Weise kolloid gelösten lyophilen Stoffe Nich elektrolyte sind, sie können auch Elektrolyte sein, bei denen das eine Ion so groß ist, daß es die Eigenschaften einer Micelle hat. Als ein Urbild einer solchen kolloiden Elektroly lösung sind die Seifenlösungen anzusehen, dann aber auch viele Lösungen von Farbstoffen, Eiweißstoffen u. a. m. Bei diesen macht sich stark der Umstand geltend, daß die Säuren oder Basen meist schwächer dissoziiert sind als die Salze. Man hat daher bei den Solen der weniger dissoziierten Säuren oder Basen mehr das Verhalten, wie es lyophile Sole von Nichtelektrolyten zeigen.

Häufig und wichtig sind bei den hydrophilen Solen namentlich auch die Lösungen, die unverkennbar einen Übergang zu den wahren Lösungen bilden; zu diesen gehören wiederum die Seifenlösungen, dann die vieler Farbstoffe, der Dextrine u. a. m. Sie dialysieren merklich, wenn auch langsam, zeigen eine meßbare Gefrierpunktserniedrigung, geben aber zähe Lösungen, kristallisieren schlecht, trocknen zu hornartigen Massen ein, u. a. m. Es ist vielfach zweckmäßig, sie als Semikolloide oder Halbkolloide zu bezeichnen.

Die eben mehrfach berührte Art lyophiler Sole, bei denen sich die Moleküle eines als chemisch einheitlich gedachten Stoffes im Dispersionsmittel »auflösen« unter Bildung von so großen Lösungsmolekülen, daß sie die Eigenschaften von Micellen zeigen, ist der einfachste Fall, den man sich vorstellen kann. Wie weit er wirklich vorliegt, wird nicht immer leicht zu entscheiden sein. Man wird ja stets mit der Möglichkeit rechnen müssen, daß etwa Peptisatoren vorhanden sind, daß also die in kolloide Lösung gehenden Stoffe nicht einheitlich sind, sondern daß etwa der eine, der vielleicht nur in kleiner Menge vorhanden ist, den anderen peptisiert. Von anderen Möglichkeiten gar nicht zu reden.

Dichte und Brechungsvermögen lyophiler Sole.

Bezüglich Dichte und Brechungsvermögen unterscheiden sich lyophile Sole vielfach nicht grundsätzlich von lyophoben. Meist erwiesen sich beide Eigenschaften als geradlinig abhängig von dem Gehalt an disperser Phase[1]). In anderen Fällen, namentlich dort, wo man auch, molar

[1]) Siehe namentlich *Wintgen*, loc. cit., S. 499. Dort Messungen an den Solen der Kieselsäure und des Tannins, und die Erörterung früherer Untersuchungen von *Quincke* [Ann. d. Physik (4), **9**, 800 (1902), Kieselsäure; **10**, 509 (1903), Tannin; **10**, 486 (1903), Leim], *J. Frank* [Kolloidchem. Beiheft. **4**, 202 (1912), Stärke, Gelatine], *Herlitzka* [Kolloidzeitschr. **7**, 250 (1910), Eiweiß], Frl. *H. Chick* u. *C. J. Martin* [Kolloidzeitschr. **12**, 71 (1913), verschie-

gerechnet, konzentrierte Lösungen hat untersuchen können, wie bei den Seifen[1]) u. a., ist die Abhängigkeit ähnlich verwickelt, wie man es auch bei wahren Lösungen kennt. Es macht sich eben der Umstand geltend, daß verwickelte und mit der Konzentration sich stark ändernde Gleichgewichte zwischen Dispersionsmittel und disperser Phase herrschen.

Die Oberflächenspannung und verwandte Eigenschaften lyophiler Sole.

In der Oberflächenspannung macht sich ein deutlicher Unterschied zwischen lyophilen und lyophoben Solen bemerkbar. Wohl gibt es hydrophile Sole, wie die der Kiesel-[2]) und Zinnsäure[3]), der Stärke[4]), und verwandter Stoffe, deren Oberflächenspannung, wie die der hydrophoben Sole, von der des Wassers gar nicht oder nur sehr wenig verschieden ist. Aber andere sind merkbar oder stark oberflächenaktiv; so erniedrigen Eiweißstoffe[5]), Gummi[6]) u. a. die Oberflächenspannung des Wassers mäßig stark, Seifen[7]), Saponine[8]) u. a. sehr stark. Allerdings sind die bisherigen Angaben auf diesem Gebiete nur mit Vorsicht zu verwerten. Denn bekanntlich genügen winzige Mengen kapillaraktiver Stoffe, um die Oberflächenspannung stark herabzusetzen, und die in Frage kommenden hydrophilen Sole sind selten so sorgfältig gereinigt worden, daß man sicher sagen dürfte, die beobachtete Oberflächenspannungserniedrigung rührt wirklich von den Micellen selbst her, nicht von zufälligen Verunreinigungen. Als Beispiel sei angeführt, daß besonders gereinigtes Kasein die Oberflächenspannung des Wassers nur wenig herabsetzt, während Kaseine des Handels dies in deutlicher Weise tun[9]).

---

dene Eiweißstoffe], *Brailsford Robertson* [Jour. Phys. Chem. **13**, 469 (1909), Journ. of Biol. Chem. **7**, 359 (1910), **8**, 287, 441, 507 (1910), Brechungsvermögen von Eiweißlösungen] u. a.

[1]) Frl. *Cornish*, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 210 (1911).

[2]) *Quincke*, Ann. d. Physik (4), **9**, 800 (1902).

[3]) *Heinz*, Über kolloide Zinnsäuren wechselnden Alkaligehalts. Diss., Göttingen, 1914. S. 42.

[4]) *Zlobicki*, loc. cit., S. 500.

[5]) *Quincke*, Wied. Ann. **35**, 582—583 (1888); *Bottazzi*, Rend. R. Accad. d. Linc. (5), **21**, II, 221 (1912); *Bottazzi* u. *d'Agostino*, ebendort (5), **21**, II, 561 (1912).

[6]) *Quincke*, loc. cit. unter [5]).

[7]) *Rayleigh*, Proc. Roy. Soc. London **47**, 281 (1890); *Bottazzi* u. *Victorow*, Rend. R. Accad. d. Linc. (5), **19**, ,I 659 (1910); *Bottazzi*, ebendort **21**, II, 365 (1912).

[8]) *Rayleigh*, loc. cit. unter [7]).

[9]) *Berczeller*, Biochem. Zeitschr. **53**, 232 (1913).

Bei Stoffen, die so stark oberflächenaktive Sole geben wie die Seifen, ist natürlich nicht daran zu zweifeln, daß sie selbst die Ursache sind oder wenigstens Stoffe, die unmittelbar an den in diesen Lösungen herrschenden Gleichgewichten beteiligt sind. Die σ-c-Kurven der Seifenlösungen haben durchaus das Gepräge, das man auch sonst von stark oberflächenaktiven Lösungen kennt (vgl. S. 84): Schon bei niedrigen Konzentrationen wird das σ erheblich verringert, dann bleibt es in einem großen Bereich wachsender Konzentration so gut wie konstant bei diesem kleinen Wert. Die Biegung der Kurve ist bei den Seifenlösungen oft auffallend scharf.

Die Erniedrigung der Oberflächenspannung hat zur Folge, daß sich der kolloid gelöste Stoff gemäß der *Gibbsschen* Adsorptionsgleichung an der Oberfläche anreichert. Diese Erscheinung macht sich bei den hydrophilen Solen weit stärker geltend als bei den wahren Lösungen. Dort bedurfte es besonderer Kunstgriffe und kostete es die Überwindung mancher Schwierigkeiten, bis es gelang, den Übergang der dynamischen in die statische Oberflächenspannung und die Ansammlung gelöster Stoffe an der Oberfläche nachzuweisen (vgl. S. 70); bei den hydrophilen Solen dagegen drängen sich Erscheinungen, die mit dieser Adsorption zusammenhängen, der Beobachtung geradezu auf. Einmal macht sich der Unterschied zwischen dynamischer und statischer Oberflächenspannung stark geltend; mißt man sie an einer frischen Oberfläche, so erhält man einen weit größeren Wert, als wenn man längere Zeit wartet, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Schon *Dupré*[1]) erwähnt diese Tatsache für Seifenlösungen, als er σ einmal statisch nach dem Steighöhenverfahren, einmal dynamisch nach einem (früher im Abschnitt S. 17 bis S. 32 nicht näher behandelten) Strahlverfahren bestimmte. *Rayleigh*[2]) verdankt man die ersten quantitativen Messungen an wäßrigen Seifen- und Saponinlösungen (Tab. 140); als statisches Verfahren diente wieder die Messung der Steighöhen, als dynamisches das der schwingenden Flüssigkeitsstrahlen (vgl. S. 18). In der Tab. 141 sind noch einige Versuche von *Berczeller*[3]) an Natriumoleatlösungen angeführt, bei denen er die Tropfenzahl mit dem Stalagmometer maß und dabei die Geschwindigkeit, mit der der Tropfen entstand, veränderte; man kann sich also einen Begriff machen von den Zeiten, innerhalb deren sich die statische Spannung ausbildet. Es sind reziproke Werte der Tropfenzahl angegeben, die der Oberflächenspannung proportional sind, weil bei der *Na*-Oleatlösung nicht feststeht, ob der statische Wert der

[1]) Ann. d. chim. et d. phys. (4), **7**, 409 (1866); **9**, 379 (1866).
[2]) Proc. Roy. Soc. London **47**, 281 (1890).
[3]) Internat. Zeitschr. f. physik.-chem. Biologie **1**, 124 (1914).

Oberflächenspannung erreicht ist. In der Tabelle bedeutet τ die Zeit, die für die Entstehung eines Tropfens nötig ist. *Berczeller* hat für eine Reihe hydrophiler Sole (solche von Hämoglobin, Serum- und Ovalbumin, Kasein, Wittepepton, Gelatine, Saponin) diese Erscheinung nachgewiesen.

Tabelle 140.

Dynamische und statische Oberflächenspannung von hydrophilen Solen.

Zimmertemperatur.

Untersuchte Flüssigkeit	σ (dynamisch)	σ (statisch)
Wasser	73	73
Na-Oleatlösung (0,025 prozentig)	77	53
» 0,25 »	77	25
» 1,25 »	60	25
» 2,5 »	56	25
Saponinlösung	71	51

Tabelle 141.

Abhängigkeit der Tropfenzahl eines hydrophilen Sols von der Tropfgeschwindigkeit.

Untersuchte Flüssigkeit	τ (in Sekunden)	Tropfenzahl	Reziproker Wert der Tropfenzahl
Wasser	1,01	43,8	0,0228
»	2,92	43,8	0,0228
»	9,93	44,0	0,0227
»	16,0	44,0	0,0227
Na-Oleatlösung (0,1 prozentig)	0,71	61,6	0,0163
» »	2,08	72,2	0,0139
» »	3,65	82,1	0,0122

Sehr deutlich geht sie auch aus Versuchen hervor, wie sie *Hiss* in der früher (S. 70) erörterten Weise angestellt hat. Während es bei dem in Tabelle 12 S. 72 aufgeführten Versuch mit wäßriger Amylalkohollösung nur 0,015 Sekunden dauerte, daß die dynamische Oberflächenspannung um 30% abnahm, erforderte die gleiche Abnahme bei einer gealterten, glyzerinhaltigen Seifenlösung, die ungefähr 0,5 g ölsaures Natrium im Liter enthielt, etwa 0,11 Sekunden.

Das ausgeprägte Auftreten dieser Erscheinung beruht einmal darauf, daß diese hydrophilen Sole eine verhältnismäßig kleine molare Konzen-

tration haben. Da eine erhebliche Menge der Micellen an die Oberfläche zu gelangen bestrebt ist, genügen die unmittelbar an die Oberfläche grenzenden Schichten nicht, um diese abzusättigen; weiter entfernte Schichten müssen aushelfen. Da aber die Diffusionsgeschwindigkeit dieser Micellen viel kleiner ist als die echt gelöster Stoffe, so sind die Zeiten bis zum Erreichen des statischen Gleichgewichts erheblich länger. Daß nach *Berczeller* auch gesättigte wäßrige Lösungen von Kampfer und Thymol ziemlich lange Zeit für die Ausbildung der statischen Spannung erfordern, hat ebenfalls seinen Grund wohl darin, daß bei ihnen die niedrige Konzentration und die starke Anreicherung in der Grenzfläche die Zudiffusion aus entfernteren Schichten verlangt.

Die Adsorption macht sich auch darin geltend, daß sich an der Oberfläche vieler hydrophiler Sole, wie eben der Eiweißstoffe, der Seifen, vieler Farbstoffe u. a., ein Häutchen der dispersen Phase abscheidet, auch unter Bedingungen, unter denen ein Verdampfen der Flüssigkeit ausgeschlossen ist. Es handelt sich hierbei kaum um eine reine Adsorption. Denn die Häutchen haben oft andere Eigenschaften, als sie die disperse Phase ursprünglich hatte. Beim Eiweiß lassen sie sich z. B. nicht wieder ohne weiteres mit Wasser peptisieren; das Eiweiß ist denaturiert (vgl. näheres S. 838). Aber man wird annehmen dürfen, daß die zeitlich erste Stufe des Vorganges eine Adsorption ist; an diese schließt sich eine Koagulation der an der Oberfläche dicht gepackten Micellen an und darauf eine chemische Veränderung, die wahrscheinlich in einer Enthydratisierung und inneren Umlagerung besteht. *Ramsden*[1]), der diese Erscheinung eingehender untersucht hat, konnte zeigen, daß man ein Eiweißsol völlig von Eiweiß befreien kann, wenn man es schüttelt und den stark eiweißhaltigen Schaum entfernt. Bei Gemischen hydrophiler Sole beobachtete er, daß der stärker kapillaraktive Stoff bevorzugt an die Oberfläche geht; in einem Sol, das Eiweiß und Saponin enthielt, bestand die im Schaum sich ansammelnde disperse Phase wesentlich aus Saponin, das das σ des Wassers wohl sicher stärker erniedrigt als Eiweiß. Man hat auch die Geschwindigkeit gemessen, mit der sich feste Häutchen auf Oberflächen bilden. Da es aber hierbei möglicherweise wesentlich auf die Geschwindigkeit einer Koagulation ankommt, so sollen diese Vorgänge später (vgl. S. 1035) erörtert werden.

Es ist grundsätzlich einerlei, ob man die festen Häutchen durch Adsorption aus dem ursprünglichen, gleichförmigen Sol entstehen läßt, oder

[1]) Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt., 1894, S. 517; Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 336 (1904); die Erscheinung wurde schon von *W. Ostwald* [Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 704 (1894)] auf Grund der *Gibbsschen* Adsorptionsgleichung erklärt.

ob man sie dadurch erzeugt, daß man Tropfen des Sols sich auf reinem Wasser ausbreiten läßt. Nach dem letzten Verfahren haben namentlich *Devaux*[1]) und *Metcalf*[2]) Häutchen hergestellt. *Metcalf* hat mit Peptonlösungen gearbeitet; diese geben recht feste Häutchen, die fraglos aus einem Reaktionsprodukt des Peptons bestehen. Da bei den Ausbreitungsversuchen das Pepton von vornherein in größerer Menge an der Oberfläche vorhanden ist als dem Adsorptionsgleichgewicht entspricht, so diffundiert es zum Teil ins Innere der Flüssigkeit hinein. Daneben setzt das Erhärten der Peptonhäutchen ein. Beide Vorgänge überlagern sich, und da sie einander entgegenwirken, ist es verständlich, daß bei dem zeitlichen Verlauf des Erhärtens die Festigkeit der Häutchen durch ein Minimum geht.

Veränderungen in einem Sol, Koagulation der Micellen u. a. m., machen sich vielfach in Veränderungen der Oberflächenspannung bemerkbar, so daß sie sich mit ihrer Hilfe verfolgen lassen.

Durchaus ähnlich ist das Verhalten lyophiler Sole bezüglich der Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten. Wie stark die Kapillaraktivität der Seifenlösungen dabei hervortritt, wurde schon früher (vgl. S. 122) berührt. In der Tabelle 142 sind die Erniedrigungen einiger Grenzflächenspannungen durch eine $^1/_{10}$-molare Natriumoleatlösung aufgeführt.

Tabelle 142.

Einfluß von *Na*-Oleat auf das σ_{ff} verschiedener Grenzflächen[3]).

$t = 22°$.

Grenzfläche gegen	σ_{ff} mit Wasser als zweiter Phase	σ_{ff} mit $^1/_{10}$-mol. wäßriger *Na*-Oleatlösung als zweiter Phase
Luft	72,4	30,4
Äthyläther	10,4	1,71
Chloroform	29,4	2,09
Kohlenstofftetrachlorid .	43,4	1,64
Nitrobenzol	25,5	2,54

Auf der Erniedrigung der Grenzflächenspannung durch Seifenlösungen beruht es, daß man von Wasser schlecht benetzbare Stoffe, wie Indigo u. dgl., durch einen Zusatz von Seifenwasser benetzbar machen kann.

---

[1]) Journ. d. Phys. (4), **3**, 450 (1904).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 1 (1905); dort auch die ältere Literatur.

[3]) Nach Messungen von *Lóránt*, loc. cit., S. 118.

Die Adsorption der Teilchen lyophiler Sole durch Adsorbentien wie Kohle, Kaolin u. dgl. gleicht weit mehr der Adsorption echt gelöster Stoffe, als die der Teilchen lyophober Sole (vgl. S. 660). Wie bei der Adsorption in Lösungen gilt in kleinen Konzentrationen die gewöhnliche Adsorptionsisotherme, der Adsorptionsexponent hat den meist gefundenen Wert, bei wachsender Konzentration wird eine Sättigung erreicht. Die Sättigung kann auch überschritten werden, so daß die Adsorptionsisotherme ein Maximum zeigt. Beispiele dieser Adsorption der Micellen hydrophiler Sole, wie der Lösungen von Dextrin, Gummi u. a., durch Adsorbentien wie $CaCO_3$, $SrCO_3$ u. a. wurden schon früher (vgl. S. 297) erwähnt. Zur Bestimmung des Gehalts der kolloiden Lösung hat sich dabei das Flüssigkeitsinterferometer von *F. Löwe* vielfach bewährt[1]). Als weitere Beispiele seien angeführt die Adsorptionen von Eieralbumin durch Eisenoxyd und durch Zellulose (*W. Biltz*[2])), von Euglobulin und anderen Eiweißstoffen durch Kieselsäure, Meerschaum, Kaolin u. a. (*Landsteiner* und *Uhlirz*[3])), von Tannin und Dextrin durch gewachsene Tonerde (*Wislicenus*[4])) u. a. Bei der Adsorption von Dextrinen durch Eisenoxydgel, die der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme gehorcht, fand *W. Biltz*[5]) eine unverkennbare Symbasie mit dem Molargewicht der Dextrine, wie sie auf Grund des osmotischen Drucks bestimmt werden konnte (vgl. S. 766). Weitaus am stärksten adsorbiert wurde ein Amylodextrin mit einem Molargewicht von etwa 20 000, schwächer ein Achroodextrin mit einem solchen von etwa 10 000, am wenigsten Dextrine mit Molargewichten von 3—5000. Es macht sich bei der Adsorption der Micellen hydrophiler Sole oft die gleiche Erscheinung geltend wie bei der Adsorption an der Oberfläche gegen Gase (vgl. S. 736), nämlich daß sie nicht glatt umkehrbar ist; so z. B. bei den *Biltzschen*[2]) Versuchen mit Eieralbumin. Wahrscheinlich handelt es sich um denselben Vorgang des Denaturierens wie bei der Adsorption an der Oberfläche. Es ist durchaus verständlich, daß sich die hydrophilen Sole bezüglich der Adsorption so weitgehend an die gewöhnlichen Lösungen anschließen. Die rein elektrischen Eigenschaften, die bei den hydrophoben Solen die Aufnahme von Kolloidteilchen durch

---

[1]) *F. Löwe*, Kolloidzeitschr. **11**, 226 (1912); *R. Marc*, Chemikerztg. **36**, 537 (1912); Kolloidzeitschr. **11**, 195 (1912).

[2]) Biochem. Zeitschr. **23**, 27 (1909).

[3]) Zentralbl. f. Bakteriol., Parasitenkunde u. Infektionskrankh. **40**, 265 (1905).

[4]) Kolloidzeitschr. **2**, Supplementheft I, S. VIII u. Supplementheft II, S. XI (1908).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 706 (1913).

Adsorption so stark beeinflussen (vgl. S. 661), treten bei den hydrophilen sehr zurück.

Man wird nicht bezweifeln, daß die Micellen eines hydrophilen Sols auch als Adsorbens wirken können und echt gelöste Moleküle adsorbieren. Ein wirklich sauber untersuchtes Beispiel hierfür ist noch kaum bekannt; man müßte dazu die Micellen eines Sols, die einen anderen Stoff adsorbiert haben, durch Ultrafiltration von der intermicellaren Flüssigkeit trennen und den ursprünglichen Gesamtgehalt an Adsorptiv sowie dessen Menge in der abfiltrierten Flüssigkeit bestimmen. Es sei nur auf das später zu erörternde Beispiel hingewiesen (vgl. S. 889), daß sich bei der Dialyse einer Saponinlösung gegen eine von Methylenblau der Farbstoff im Saponinsol anreichert. Auch folgende Beobachtung von *Osborne*[1]) ist so zu erklären: Dialysiert man ein Kalziumkaseinatsol gegen eine verdünnte Sublimatlösung, so reichert sich das Sublimat im Sole an. Als Adsorption ist es auch vielfach zu deuten, wenn ein echt oder halb kolloid gelöster Stoff bei Gegenwart eines Kolloids die Oberflächenspannung weniger erniedrigt als bei dessen Abwesenheit: die Konzentration des kapillaraktiven Stoffes ist geringer, weil er zum Teil an den Grenzflächen der Kolloidteilchen gebunden ist. So erniedrigen Seifen die Oberflächenspannung des Wassers weniger, wenn Albumin oder Stärke in der Lösung vorhanden ist[2]).

Unter den biologischen Vorgängen finden sich viele, die sich als eine Adsorption der Micellen eines hydrophilen Sols an anderen Adsorbentien oder als Adsorption von kleineren Molekülen durch die Micellen eines solchen Sols darstellen lassen; es sei nur die Aufnahme eines Agglutinins durch Bakterien[3]), eines Opsonins durch Bakterien[4]), eines Toxins durch ein Antitoxin[5]) erwähnt. Die Gleichgewichte stellen sich schnell ein, es gilt die Adsorptionsisotherme; bisweilen hat man auch eine Sättigung oder ein Maximum in der Adsorptionsisotherme beobachtet[3]).

---

[1]) Journ. of Physiol. **34**, 84 1906).

[2]) *Berczeller*, Biochem. Zeitschr. **66**, 207 (1914).

[3]) *W. Biltz*, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 615 (1904), nach Messungen von *Eisenberg* u. *Volk*, Zeitschr. f. Hygiene **40**, 155 (1902); *G. Dreyer* u. *J. S. C. Douglas*, Proc. Roy. Soc. London **82**, B 185 (1910); auch *W. Biltz* u. *Steiner*, Kolloidzeitschr. **7**, 120 (1910).

[4]) *Ledingham*, Journ. of Hygiene **12**, 320 (1912).

[5]) Die Berechnung einer Reihe von Fällen (z. B. Diphtherietoxin durch Antitoxin, Rizin durch Antirizin) bei *W. Biltz*, Biochem. Zeitschr. **23**, 37 u. folg. (1909). Ferner auch *W. Biltz*, Medizin.-naturwissensch. Archiv **1**, 362 (1907); *Landsteiner* u. *Reich*, Zentralbl. f. Bakteriol., Parasitenkunde u. Infektionskrankh. **39**, 83 (1905); *Landsteiner* u. *Stankovic*, ebendort **41**, 108 (1906); **42**, 353 (1906); *Landsteiner* u. *Botteri*, ebendort **42**, 562 (1906); *Landsteiner* u. *Raubitschek*, Biochem. Zeitschr. **15**, 33 (1909).

Allerdings zeichnen sich diese Vorgänge meist durch eine Eigenschaft aus, die der gewöhnlichen Adsorption noch abgeht. Sie sind stark spezifisch. Typhusagglutinin wird in bevorzugtem Maße nur von Typhusbakterien aufgenommen, Diphtherietoxin durch Diphtherieantitoxin u. a. m. Es ist dies durchaus nicht im Widerspruch mit der Auffassung einer Adsorption, einerlei ob man sie als eine Absättigung der letzten Valenzreste ansieht, oder sie in Beziehung setzt zur Erniedrigung der Grenzflächenspannung; denn auch im letzten Fall könnte der Differentialquotient $\frac{d\sigma}{dc}$ in der *Gibbsschen* Formel in spezifischer Weise von der Natur des Adsorbens und Adsorptivs abhängen. Aber es ist jedenfalls eine Lücke für die Theorie dieser Erscheinungen, daß bisher nur auf biologischem Wege entstandene Gebilde diese spezifische Adsorption zeigen, keine im Reagenzglas hergestellten. Es liegt der Gedanke nahe, daß nur ein Adsorbens von bestimmter geometrischer Gestalt ein zu ihm räumlich passendes Adsorptiv stark zu adsorbieren vermag. Bei dem biologischen Vorgang sind Adsorptiv und Adsorbens durch ihre Entstehungsweise ursächlich miteinander verknüpft, wodurch es wohl kommen kann, das sie ihrer Gestalt nach zueinander passen. Im Reagenzglas ist es noch nicht gelungen, etwa aus einem Adsorbens ein Adsorptiv zu erzeugen, das, dank dieser Entstehungsweise in besonderer Weise räumlich gestaltet, bevorzugt adsorbiert wird.

Daß diese Adsorptionen nicht glatt umkehrbar sind, kann verschiedene Ursachen haben. Einmal chemische Veränderungen des adsorbierten Eiweißstoffes, wie sie so häufig sind (vgl. S. 736). Dann kann auch eine Koagulation der adsorbierenden Micellen eintreten, dabei die Bildung von Flocken verschiedener Größe und Art, und dies kann wie bei der Koagulation hydrophober Sole (vgl. S. 628) zur Folge haben, daß es darauf ankommt, wie rasch Adsorbens und Adsorptiv miteinander vermischt werden. So erklären *Höber* und *Gordon*[1]) das sog. *Danysz*-Phänomen[2]): Dieselbe Menge Antitoxin, die, rasch zugesetzt, eine bestimmte Menge Toxin bindet, läßt, langsam zugesetzt, welches frei.

Die Kompressibilität lyophiler Sole ist noch nicht eingehend und zuverlässig gemessen worden, wenn man von einigen Messungen an wenig gut gekennzeichneten Solen absieht, die *de Metz*[3]) angestellt hat.

Auch die bei den hydrophoben Solen berührte Veränderung der Lösefähigkeit für Gase und damit wohl zusammenhängend die Begünstigung

[1]) Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 432 (1904).
[2]) Ann. de l'Instit. Pasteur **16**, 331 (1902).
[3]) Wied. Ann. **41**, 663 (1890).

der Gasübersättigung durch kolloid gelöste Stoffe findet sich bei hydrophilen Solen wieder. *Findlay*[1]) und seine Mitarbeiter verfolgten sie bei Lösungen von Gelatine und Stärke.

Die Zähigkeit und Verschiebungselastizität lyophiler Sole.

Die Zähigkeit ist eine Eigenschaft, bezüglich der sich die hydrophilen Sole im allgemeinen deutlich von den hydrophoben unterscheiden. Schon in recht verdünnter Lösung sind sie vielfach merklich zäher als Wasser, und konzentriertere Lösungen sind es in einem solchen Maße, daß sie ganz dickflüssig sind. Man braucht bloß als Beispiel an eine Gelatinelösung zu denken. Diese gut ausgeprägte Eigenschaft läßt sich nun noch bequem mit Hilfe des *Ostwaldschen* Viskosimeters messen. Infolgedessen ist keine Eigenschaft lyophiler Sole in so ausgedehntem Maße dazu verwandt worden, sie zu kennzeichnen und ihre Veränderungen zu verfolgen, wie gerade die Zähigkeit.

Leider ist nun die mit Hilfe des Viskosimeters gemessene innere Reibung keine physikalisch eindeutig gegebene Eigenschaft eines lyophilen Sols. Dies äußert sich schon darin, daß, wenn man die verschiedenen Verfahren zur Messung der Zähigkeit, die bei reinen Flüssigkeiten und echten Lösungen übereinstimmende Werte ergeben, auf hydrophile Sole anwendet, man stark voneinander abweichende Werte der Zähigkeit erhält. So fand *Garrett*[2]), daß die auf Grund der Auslaufszeit mit dem Viskosimeter bestimmte Zähigkeit eines Sols, wie das der Kieselsäure und Gelatine, viel kleiner ist als die Zähigkeit, die man auf Grund der Dämpfung einer schwingenden Scheibe nach dem Verfahren von *Grotrian*[3]), *W. König*[4]) u. a. bestimmt. Der Unterschied beträgt bei einem verdünnten Kieselsäuresol (0,81% SiO_2) schon etwa 10%, und der nach dem Dämpfungsverfahren bestimmte Wert kann in einem konzentrierteren Sol auf ein Mehrfaches von dem steigen, den man beim Auslaufverfahren findet; so beträgt er z. B. für ein konzentrierteres Kieselsäuresol (3,76% SiO_2) 0,47 (bei 18°; Wasser gleich 0,0105) nach dem Dämpfungsverfahren, 0,18 (bei 16°) nach dem

---

[1]) Loc. cit. S. 500; ferner *Findlay* u. *Shen*, Journ. Chem. Soc. **99**, 1313 (1911); *Findlay* u. *G. King*, ebendort **105**, 1297 (1914); *Findlay* u. *Howell*, ebendort **107**, 282 (1915).

[2]) Über die Viskosität und den Zusammenhang einiger Kolloidlösungen. Diss., Heidelberg, 1903.

[3]) Pogg. Ann. **157**, 130, 237 (1876).

[4]) Wied. Ann. **32**, 193 (1887); bezüglich der Berechnung siehe *O. E. Meyer*, Pogg. Ann. **113**, 55, 193, 383 (1861).

Durchflußverfahren, und bei einer Leimlösung (3%ig) entsprechend 0,022 (bei 30°) gegen 0,016 (bei derselben Temperatur).

Dazu kommen noch eine Reihe anderer Besonderheiten und Unregelmäßigkeiten, auf die *Garrett* hinweist: Bei Gelatinesolen nimmt die Dämpfung mit der Zeit zu, ohne daß dies von einer Änderung im Zustand des Sols herrührt. Denn nimmt man die Scheibe heraus, reinigt sie und läßt sie dann von neuem im Sol schwingen, so erhält man den gleichen Anfangswert der Zähigkeit η mit dem gleichen nachfolgenden Ansteigen. Die Amplitude der Schwingungen macht viel aus; bei Gelatine ist die Zähigkeit bei kleinen Amplituden größer als bei großen. Bei Kieselsäure- und Eiweißsolen nimmt umgekehrt die Zähigkeit mit abnehmender Amplitude ab. Erschütterungen beeinflussen die Dämpfung bei Gelatinesolen stark[1]), u. a. m.

Hatschek[2]) und namentlich *W. R. Heß*[3]) und seinen Mitarbeitern gelang es, die Ursache für dies Verhalten zu finden. Eine Reihe hydrophiler Sole, wie die der Gelatine, vieler Eiweißstoffe, der Stärke u. a., haben eine ausgesprochene Verschiebungselastizität. Sie ist nicht groß genug, daß die Flüssigkeit, wie ein fester Stoff, eine von der Schwere unabhängige Gestalt einzunehmen vermöchte. Wohl aber zeigt sie sich darin, daß die Flüssigkeit auf eine äußere mechanische Einwirkung mit einer elastischen Gegenkraft antwortet. Diese war schon seit langem bekannt, und *Schwedoff*[4]), *Colin*[5]), *Rankine*[6]) und namentlich *Rohloff* und *Shinjo*[7]) haben sie gemessen. Sie ließen zu diesem Zwecke einen Zylinder oder eine Kugel in das Innere des Sols tauchen und drehten sie mit Hilfe eines Torsionsknopfes um einen bestimmten Winkel. Der Zylinder (bzw. die Kugel) folgt dieser Drehung nicht ganz, weil die elastische Kraft des Sols den ursprünglichen Zustand aufrechtzuerhalten sucht. Aus dem Winkel, um den der Zylinder (bzw. die Kugel) zurückbleibt, läßt sich auf die Größe dieser Kraftäußerung schließen. *W. R. Heß*[8]) wies diese elastische Kraft

---

[1]) Auch bei Stärkesolen [vgl. *Samec*, Kolloidchem. Beihefte **4**, 132 (1912)].

[2]) Kolloidzeitschr. **13**, 88 (1913); siehe auch ebendort **7**, 301 (1910); **8**, 34 (1911); **11**, 280, 284 (1912); **12**, 238 (1913).

[3]) Kolloidzeitschr. **27**, 154 (1920) (dort auch die Angaben über die früheren Untersuchungen von *W. R. Heß*, die 1906 begannen); Pflüg. Archiv **162**, 187 (1915); *Rothlin*, Biochem. Zeitschr. **98**, 34 (1919).

[4]) Journ. d. phys. (2), **8**, 341 (1889).

[5]) Compt. rend. **116**, 1251 (1893).

[6]) Phil. Mag. (6), **11**, 447 (1906).

[7]) Physik. Zeitschr. **8**, 442 (1907).

[8]) Pflüg. Archiv **162**, 187 (1915).

folgendermaßen nach: In dem Sol befand sich ein Flügelrad, das an seiner aus dem Sol herausragenden Achse ein Spiegelchen trug. Man erteilte dem Rad erst ein Drehmoment und verfolgte dann das Abklingen der drehenden Bewegung an der Kurve, die ein Lichtstrahl mit Hilfe des Spiegels auf einem lichtempfindlichen, auf einer sich drehenden Trommel aufgewickelten Papierband aufschrieb. Selbst bei sehr zähen echten Lösungen, wie einer wäßrigen Glyzerinlösung, wurde der Ruhezustand eindeutig asymptotisch erreicht. Nicht so bei hydrophilen Solen. Bei diesen gelangte man zum Endzustand erst nach mehreren, stark gedämpften Schwingungen um diese endliche Ruhelage. Nun ist, wie *W. R. Heß* bemerkt, die mechanische Kraft, die bei einer schwingenden Scheibe, aber auch bei dem Ausfließen aus der Kapillare eines Viskosimeters unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen wirksam ist, so klein, daß die Verschiebungselastizität des Sols durchaus neben der inneren Reibung zur Geltung kommt. Man hat also nicht bloß diese zu überwinden, sondern auch die elastische Gegenkraft, und mißt demgemäß bei dem Bestimmen der Ausflußgeschwindigkeit keineswegs die reine Zähigkeit. Erst wenn bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten die Reibung stark zunimmt, wird die Verschiebungselastizität von ihr so sehr übertroffen, daß man diese Elastizität neben der Reibung vernachlässigen kann, und daß man so mit Hilfe der Ausflußzeit die wahre Zähigkeit mißt. *W. R. Heß* bestimmte deshalb die Ausflußzeiten von hydrophilen Solen und Suspensionen aus Kapillaren unter höheren Druckgefällen und gelangte von einer gewissen, genügend großen Strömungsgeschwindigkeit ab zum konstanten, wahren Wert der Zähigkeit; in diesem Gebiet höherer Druckgefälle gilt das *Poiseuillesche* Gesetz, nicht bei den niedrigen Druckgefällen[1]). Er benutzt eine Anordnung, bei der das zu untersuchende Sol aus einem Behälter in ein Kapillarrohr eingesaugt wird; um sofort ein relatives Maß der Zähigkeit zu haben, wird in einem parallel liegenden Kapillarrohr reines Wasser unter den gleichen Bedingungen bis zu einer gegebenen Marke eingesaugt.

Auf anderem Wege war *Hatschek*[2]) dazu gelangt, den Widerspruch zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Meßverfahren bei hydrophilen Solen aufzuklären. Er wies nach, daß die »Zähigkeit« eines Sols in hohem Grade von der Schergeschwindigkeit abhängt, während dies bei echten Lösungen und den meisten hydrophoben Solen nicht der Fall ist, solange man mit der Schergeschwindigkeit unterhalb eines gewissen Höchstwertes bleibt, oberhalb dessen es zu Wirbelbewegungen kommt. Um die Zähigkeit

[1]) Über die Ungültigkeit dieses Gesetzes für Suspensionen wie Blut siehe auch *Rothmann*, Pflüg. Archiv **155**, 318 (1914).

[2]) Loc. cit., S. 742.

unter Veränderung der Schergeschwindigkeit zu messen, benutzt er ein zuerst von *Couette*[1]) angegebenes, von ihm etwas abgeändertes Verfahren. Da es wohl grundsätzlich wichtig ist, derartige Messungen bei verschiedenen Solen durchzuführen, sei auf die Anordnung etwas näher eingegangen.

Dieser Zähigkeitsmesser ist in Fig. 117 dargestellt. Ein Hohlzylinder *A*, der abgeschrägte Enden hat, ist an einem Torsionsdraht *B* aufgehängt, der an einem kräftigen Arm *C* befestigt ist. Koaxial mit dem Zylinder *A* ist ein zweiter *D*, der mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist. *E* ist ein Wassermantel. Den abgeschrägten Enden des offenen Zylinders *A* stehen zwei kurze, einseitig geschlossene, feststehende Schutzzylinder *F* und *F'* gegenüber, so daß ein Spielraum von etwa 2 mm zwischen den Enden bleibt. *D* ruht auf einer Scheibe *G*, die durch ein Getriebe in Drehung versetzt werden kann. Der Spiegel *H* gestattet, die Ablenkung zu messen, die der Zylinder *A* erfährt, wenn sich *D* und die in *D* enthaltene Flüssigkeit dreht. Die Zylinder *F* und *F'* verhindern, daß sich die Flüssigkeit innerhalb *A* dreht, und beseitigen die verwickelten Störungen, die durch die Enden hervorgerufen werden, wenn man statt *A* einen beiderseits geschlossenen Zylinder verwenden würde.

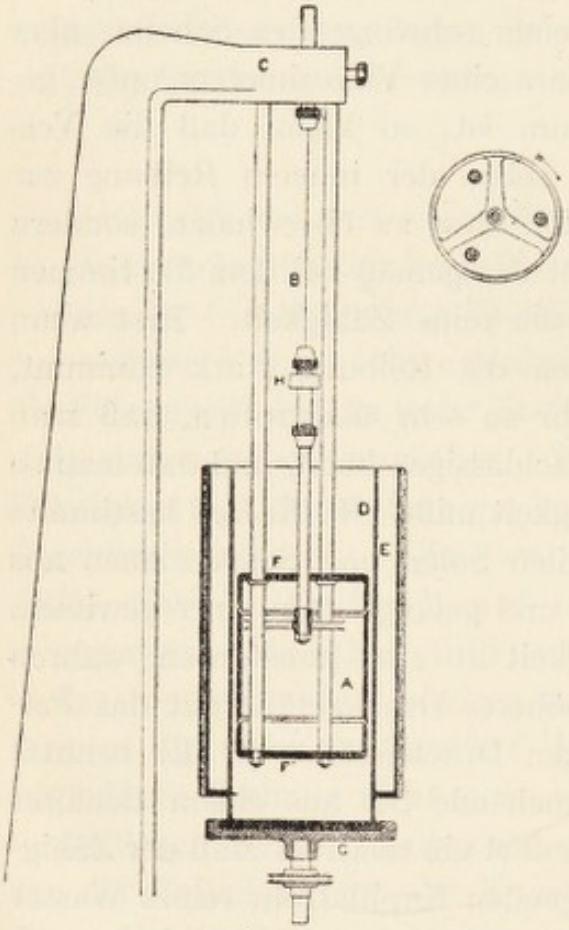


Fig. 117.

Die Theorie des Apparates ergibt, daß das Drehmoment, das der Zylinder *A* erfährt, gleich ist dem Produkt aus Zähigkeit mal Winkelgeschwindigkeit mal einer Apparatkonstanten. Bei reinen Flüssigkeiten und echten Lösungen ist also das Verhältnis Ablenkung zu Winkelgeschwindigkeit der Zähigkeit proportional.

Dies war nach den Messungen von *Hatschek* für Wasser durchaus der Fall (bis die Winkelgeschwindigkeit so groß wurde, daß man mit Wirbeln zu rechnen hatte). Bei Gelatinesolen traf dies aber keineswegs zu. Die Zähigkeit nahm vielmehr stark mit wachsender Winkelgeschwindigkeit ab; so bei einem Sol, das 5 g Gelatine i. L. enthielt, bei 15,5° von 16 auf 7 — die Zähigkeit des Wassers gleich 1 gesetzt —, bei einer Änderung der Winkelgeschwindigkeit von 5,1 Bogengraden pro Sekunde auf 93,9; 5,1

[1]) Ann. d. chim. et d. phys. (5), **21**, 433 (1890); siehe auch *Mac Michael*, Journ. of Industr. and Engin. Chem. **7**, 961 (1915).

entspricht einer Umdrehungsdauer von 70,4 Sekunden, 93,9 einer von 3,83 Sekunden. Es wurde ein ähnlicher Verlauf beobachtet, mochte man mit großen oder kleinen Winkelgeschwindigkeiten die Messungen beginnen. Eine Hysteresis war aber deutlich vorhanden. Noch verwickelter war das Verhalten eines Stärkesols, bei dem die Zähigkeit-Winkelgeschwindigkeitskurve ein starkes Maximum zeigte.

Es wird auf Grund dieser Versuche unmittelbar verständlich, weshalb man bei der Messung mit Hilfe der schwingenden Scheibe, bei verhältnismäßig kleinen Schergeschwindigkeiten, größere »Zähigkeiten« findet, als mit dem *Ostwaldschen* Viskosimeter, bei dem man es mit einer größeren Schergeschwindigkeit zu tun hat, und es muß also, sofern das Verhalten eines Sols dem des Gelatinesols ähnelt, die Zähigkeit, im Viskosimeter gemessen, kleiner sein.

Hatscheks Auffassung, daß bei steigender Winkelgeschwindigkeit ein bestimmter, unveränderlicher Grenzwert erreicht wird, der der wahren Zähigkeit entspricht, ist nach den oben erörterten Ergebnissen von *W. R. Heß* völlig zutreffend. Nur wird nicht, wie *Hatschek* annimmt, dieser Grenzwert ohne weiteres in einem *Ostwaldschen* Viskosimeter unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen erreicht, man muß vielmehr auch dort das Druckgefälle steigern.

Für die wahre Zähigkeit η, zu der man bei großen Schergeschwindigkeiten gelangt, leitet *Hatschek*[1]) eine Beziehung ab, die für konzentriertere Sole und Suspensionen gelten soll; sie lautet

$$\eta = \frac{\eta_M}{1 - \sqrt[3]{\varphi}}; \qquad (1)$$

hier ist η_M die Zähigkeit des Dispersionsmittels, φ das in einem Kubikzentimeter des Sols enthaltene Volum der dispersen Phase. Die theoretischen Annahmen, die zu dieser Gleichung führen, erscheinen zunächst wenig wahrscheinlich[2]). *Hatschek* setzt voraus, daß die Micellen nur durch dünne Lamellen der intermicellaren Flüssigkeit getrennt sind, und daß es nur auf die Scherung in diesen Lamellen ankommt. Es ist dies ein Bau, wie man ihn zunächst nur einem Gel zuschreiben möchte. Bei der großen Ähnlichkeit von Sol und Gel (vgl. S. 974) ist, selbst bei verdünnten Solen, diese zunächst unwahrscheinliche Anschauung vielleicht besonders zutreffend.

W. R. Heß[3]) war unter der Annahme, der Arbeitsverlust beim Durch-

[1]) Kolloidzeitschr. **8**, 34 (1911); **11**, 284 (1912); **12**, 238 (1913).
[2]) *v. Smoluchowski*, Kolloidzeitschr. **18**, 192 (1916).
[3]) Kolloidzeitschr. **27**, 1 (1920).

fluß einer Suspension durch eine Kapillare sei umgekehrt proportional dem wirklichen Flüssigkeitsquerschnitt, zu einer Formel

$$\eta = \frac{\eta_M}{1 - \varphi} \tag{2}$$

gelangt. Diese stimmt mit der Erfahrung nicht überein, weil nicht die ganze Flüssigkeit als strömend angesehen werden darf, sondern vor und hinter jedem suspendierten Teilchen unbewegte Flüssigkeitsräume anzunehmen sind. Er verbessert deshalb die Gleichung durch Einführen eines Faktors β, der sowohl von der Größe und Gestalt der Teilchen, wie von der Schergeschwindigkeit abhängt:

$$\eta = \frac{\eta_M}{1 - \beta\varphi}. \tag{3}$$

Diese Formel bewährt sich gut für Suspensionen von Blutkörperchen. Wie *Hatschek*[1]) zeigt, stimmt tatsächlich Formel (3) mit (1) überein; die von *Heß* gefundenen Werte von β gehorchen der Beziehung

$$\beta = \frac{1}{\sqrt[3]{\varphi^2}},$$

wie es sein muß, wenn man (3) in (1) überführen will.

Heß und *Rothlin* betonen, daß sich gegen fast alle bisherigen Messungen, die mit dem *Ostwaldschen* Viskosimeter ausgeführt sind, einwenden läßt, sie ergäben gar nicht die wahren Zähigkeiten, sondern seien durch den Einfluß der Verschiebungselastizität gefälscht. Man hat also keine Gewähr dafür, ob nicht beobachtete Eigentümlichkeiten der »Zähigkeit« darauf zurückzuführen sind, daß man den Einfluß der Verschiebungselastizität nicht berücksichtigt hat. Ohne neue, diese Fehlerquelle berücksichtigende Messungen läßt sich nicht entscheiden, worauf die Abweichungen von der *Einsteinschen* Formel (vgl. S. 502)

$$\eta_\varphi = \eta_M(1 + 2{,}5\,\varphi)$$

beruhen, die vielfach gefunden worden sind. Sie äußern sich in zwei Richtungen: Die Zähigkeit wächst nicht geradlinig mit dem Volumgehalt, sondern bei größeren Gehalten weit stärker; dies wurde nicht bloß bei mehr hydrophilen Solen beobachtet, wie dem Schwefelsol, sondern auch bei hydrophoben (vgl. S. 503). Dann findet man ferner, daß sich Sole mit gleichem Gehalt, aber verschiedener Teilchengröße in ihrer inneren Reibung deutlich unterscheiden, und zwar vielfach in dem Sinne, daß das Sol mit den kleineren Teilchen zäher ist. *Odén*[2]) fand dies bei Schwefel-

[1]) Kolloidzeitschr. **27**, 163 (1920).

[2]) Der kolloide Schwefel, S. 102 u. folg.

solen, als er solche mit Teilchen von etwa 10 $\mu\mu$ Durchmesser mit solchen von 100 $\mu\mu$ und darüber verglich. Nach der *Einsteinschen* Formel sollte es dagegen nur auf das Gesamtvolumen der dispersen Phase ankommen, nicht auf die Größe der Einzelteilchen, die gar nicht in die Formel eingeht. Es ist natürlich keineswegs notwendig, daß hier der Einfluß der Schergeschwindigkeit die Abweichungen verursacht. Denn wie *v. Smoluchowski*[1]) hervorhebt, setzt die *Einsteinsche* Formel voraus, daß die Micellen groß sind gegen die Wirkungssphäre der Molekularkräfte, daß sie in kleiner Zahl vorhanden sind gegenüber der Zahl der Flüssigkeitsmoleküle, und daß sie starr fest sind; lauter Bedingungen, die bei lyophilen Solen und auch bei den genannten Schwefelsolen nicht erfüllt zu sein brauchen.

Alle für die »Zähigkeit« gefundenen Gesetzmäßigkeiten erscheinen unsicher und ungenügend gestützt, weil eben die bisher ausgeführten Messungen physikalisch schlecht gekennzeichnet sind. Es sei deshalb nur mit Vorsicht die von *W. Biltz*[2]) beobachtete Regelmäßigkeit angeführt, daß bei den Dextrinen die »Zähigkeit« des Sols deutlich dem (auf Grund des osmotischen Druckes) gemessenen Molargewicht symbat ist. So betrug die innere Reibung einer 2%igen Lösung von Amylodextrin mit einem Molargewicht von etwa 22 000 1,545, die eines Achroodextrins mit dem Molargewicht 1200 in gleich konzentrierter Lösung 1,034, und alle Dextrine mit dazwischen liegenden Molargewichten ordneten sich bezüglich ihrer Zähigkeit gemäß der Größe ihres Molargewichts dazwischen ein. Da allerdings nach *Rothlin* das Sol des Gummi arabicum zu den Solen gehört, die auch bei gewöhnlichem Druck dem *Poiseuilleschen* Gesetz gehorchen, bezieht sich diese Regelmäßigkeit vielleicht doch auf die wahre Zähigkeit.

Ebenso ist es wohl unbedenklich, wenn man die unter möglichst gleichartigen Bedingungen gemessene »Zähigkeit« nur dazu benutzt, um qualitativ auf die An- oder Abwesenheit eines Stoffes in einem Sol zu schließen, wie es *Pauli* bei der Untersuchung der Eiweißsole tut (vgl. S. 785). Es leitet ihn hierbei der Gedanke, daß Eiweißionen, allgemein die großen Ionen eines Kolloidelektrolyten, viel zähere Lösungen geben als nichtdissoziierte Kolloide, und zwar weil die Hydratation dieser Ionen wahrscheinlich größer ist. Es ist hierbei grundsätzlich gleichgültig, ob die Veränderung auf einer Veränderung der Kräfte der inneren Reibung oder einer der Kohäsionskraft beruht.

Die enge Verwandtschaft zwischen Hydroxydsolen, wie denen des Al_2O_3 und des Fe_2O_3, und den hydrophilen Solen äußert sich auch darin,

---

[1]) Loc. cit., S. 504.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 703 (1913).

daß sie die gleichen Zähigkeitseigentümlichkeiten zeigen, zumal wenn sie konzentriert genug sind. Solche beschrieb *du Pré Denning*[1]) bei konzentrierteren Fe_2O_3-Solen, und *Gann*[2]) fand, daß, während bei verdünnten, nicht koagulierten Al_2O_3Solen Auslauf- und Dämpfungsverfahren nahezu gleiche Zähigkeitswerte ergaben, diese sich außerordentlich stark unterschieden, wenn das Sol bei der Koagulation zäher wurde, seine Teilchen also größer und wasserreicher. Für ein Sol, das 0,651 g Al_2O_3 i. L. enthielt, berechnete sich vor der Koagulation die Zähigkeit zu 1,03 nach dem Auslaufverfahren, zu 1,08 nach dem Verfahren der schwingenden Scheibe; bei beendeter Koagulation betrug sie 1,32 nach dem ersten Verfahren, 11,2 nach dem zweiten. Auch hier wäre es also notwendig, die Schergeschwindigkeit zu berücksichtigen.

Wenn im nachfolgenden, wie es mehrfach der Fall sein wird, von »Zähigkeit« eines Sols schlechthin die Rede ist, so ist die nach dem Durchflußverfahren gemessene gemeint.

Die Doppelbrechung lyophiler Sole.

Mit der Verschiebungselastizität der hydrophilen Sole — und daher mit dem außergewöhnlichen Verhalten ihrer »Zähigkeit« — hängt nun eine andere Eigenschaft zusammen, die an einer Reihe von lyophilen Solen beobachtet worden ist. Unter ihnen findet sich eine Anzahl Flüssigkeiten, die bei starker mechanischer Beanspruchung doppelbrechend werden. *Kundt*[3]) war der erste, der folgendem Gedanken nachging: Ein amorphfester Stoff, wie Glas, eine sehr zähe Flüssigkeit also, wird durch Druck doppelbrechend. Es brauchen daher die Teilchen einer zähen Flüssigkeit im gewöhnlichen Sinne einer mechanischen Verschiebung nicht notwendig so rasch zu folgen, daß man nicht mit geeigneten Mitteln aus der Doppelbrechung innere Spannungen zu ermitteln vermöchte. Die Versuchsanordnung[4]) läßt sich aus Fig. 118 ersehen (*a* Längsschnitt, *b* Querschnitt). *C* ist ein ruhender Hohlzylinder, in dem sich der Vollzylinder *D* dreht. Dessen Bewegung erzeugt die mechanische Verschiebung der im ringförmigen Raum zwischen *C* und *D* befindlichen Flüssigkeit. Ein durch das Nikol *N* polarisierter Lichtstrahl durchsetzt sie und wird durch eine geeignete Anordnung (*Babinetscher* Kompensator *K*) analysiert.

[1]) Über die Viskosität und die magnetische Doppelbrechung des kolloidalen Eisenoxydhydrates. Diss., Heidelberg, 1904.

[2]) Kolloidchem. Beihefte **8**, 81 u. folg. (1916).

[3]) Wied. Ann. **13**, 110 (1881).

[4]) Die Anordnung entspricht in dieser Gestalt der von *Umlauf*, Wied. Ann. **45**, 304 (1892).

Kundt und später *de Metz*[1]), *Almy*[2]), *Hill*[3]) konnten bei zähen Flüssigkeiten wie Glyzerin und Zuckerlösungen keine Doppelbrechung finden. Wohl aber wurde eine Reihe Sole doppelbrechend, z. B. solche von Tragant, Kirschgummi, Kollodium; Gelatinesole ließen noch in einer Konzentration von 0,1 g i. L. eine Doppelbrechung erkennen. Es ist also wiederum nicht die wahre Zähigkeit, die diese Erscheinung hervorruft, denn Glyzerin ist um einige hundertmal zäher als ein derart verdünntes Gelatinesol; sie hängt vielmehr mit jenen Umständen zusammen, die das ungewöhnliche Verhalten der »Zähigkeit« in den Solen bedingen. Voraussichtlich liegt es so, daß die Verschiebungselastizität der Flüssigkeit im ganzen zu klein,

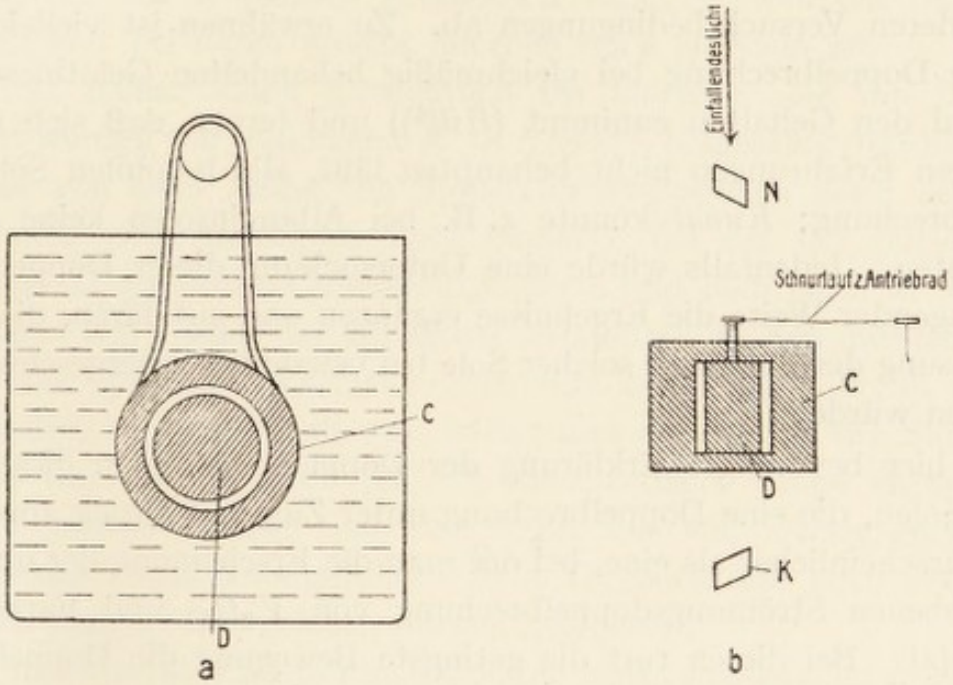


Fig. 118.

ihre Beweglichkeit zu groß ist, als daß eine Doppelbrechung entstehen könnte, wenn man sie mit mäßigen mechanischen Kräften beansprucht und sie auszuweichen imstande ist. Bei der *Kundtschen* Anordnung hat man aber die Möglichkeit, daß die einzelnen Micellen des Sols, die zum Teil an der Wand des ruhenden, zum Teil an der des sich drehenden Zylinders haften, gedehnt und dadurch doppelbrechend werden. Derartige Verzerrungen der einzelnen Micellen spielen wohl auch bei den Zähigkeitsmessungen eine Rolle und verursachen die von *Hatschek* beschriebene, oft verwickelte Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit (vgl. S. 744),

---

[1]) Wied. Ann. **35**, 497 (1888).
[2]) Phil. Mag. (5), **44**, 499 (1897).
[3]) Phil. Mag. (5) **48**, 485 (1899); (6), **2**, 524 (1901).

wie auch manche Eigentümlichkeiten im Verhalten, wie sie *Garrett* bei schwingenden Scheiben schildert.

Mit der Annahme der Dehnung der einzelnen Micellen stimmt die Tatsache überein, daß manche Stoffe, kolloid gelöst, denselben Sinn in der Doppelbrechung zeigen wie im amorph-festen Zustand: Sole von Tragant und Kirschgummi haben positive, solche von arabischem Gummi, Kollodium und Gelatine negative Doppelbrechung (*Umlauf*[1])); der gleiche Unterschied im Sinne findet sich bei den amorph-festen Gallerten dieser Stoffe [*v. Ebner*[2]) und *Herm. Ambronn*[3]), vgl. auch S. 994].

Es ist nicht möglich, auf die Einzelheiten dieser Erscheinungen einzugehen; sie hängen in verwickelter Weise von der Vorgeschichte des Sols und anderen Versuchsbedingungen ab. Zu erwähnen ist vielleicht noch, daß die Doppelbrechung bei gleichmäßig behandelten Gelatinesolen proportional den Gehalten zunimmt (*Hill*[4])) und ferner, daß sich nach den bisherigen Erfahrungen nicht behaupten läßt, alle lyophilen Sole zeigten Doppelbrechung; *Kundt* konnte z. B. bei Albuminsolen keine deutliche beobachten. Jedenfalls würde eine Untersuchung dieser Doppelbrechung in schlagender Weise die Ergebnisse ergänzen und aufklären, die man bei der Messung der Zähigkeit solcher Sole bei bekannter Schergeschwindigkeit gewinnen würde.

Die hier bevorzugte Erklärung der Doppelbrechung in diesen hydrophilen Solen, die eine Doppelbrechung unter Zug und Druck annimmt, ist mir wahrscheinlicher als eine, bei der man die Erscheinung der oben S. 558 beschriebenen Strömungsdoppelbrechung von V_2O_5- und Farbstoffsolen gleichsetzt. Bei diesen ruft die geringste Bewegung die Doppelbrechung hervor, weil sich die Micellen von vornherein in dem doppelbrechenden Zustand befinden und nur gerichtet zu werden brauchen. Bei den Solen der Gelatine u. a. sind weit größere Kräfte erforderlich, um die Doppelbrechung zu erzeugen. Man könnte sich natürlich auf den Standpunkt stellen, die großen Kräfte seien notwendig, um die an sich sehr wenig asymmetrischen Gelatinemicellen überhaupt in genügender Zahl zu richten. Aber es scheint mir zunächst nichts zugunsten einer derartigen Anschauung zu sprechen (vgl. auch S. 996).

Es sind übrigens andere, auch hydrophile Sole bekannt, die eine Strö-

---

[1]) Loc. cit., S. 748.

[2]) Untersuchungen über die Ursache d. Anisotropie organ. Substanzen. Leipzig 1882.

[3]) Wied. Ann. **38**, 159 (1889).

[4]) Phil. Mag. (5), **48**, 490 (1899).

mungsdoppelbrechung, Schlierenbildung u. dgl. ähnlich den obengenannten hydrophoben Solen zeigen, so z. B. viele Seifenlösungen[1]), deren Teilchen jedenfalls eine langgestreckte Gestalt haben (vgl. S. 843).

Die Diffusion der Teilchen lyophiler Sole.

Die bei den lyophoben Solen angewandten Verfahren zur Messung der Diffusionskonstanten (vgl. S. 505) sind bei den lyophilen im allgemeinen nicht benutzbar; denn es lassen sich die einzelnen Micellen meist nicht unter dem Ultramikroskop verfolgen und zählen. Dafür kann man bei den lyophilen Solen die gleichen Verfahren anwenden wie für echt gelöste Stoffe, die bei den lyophoben gewöhnlich versagen, weil die Diffusionsgeschwindigkeit bei deren großen Micellen doch zu klein ist.

Nachdem früher schon gelegentlich für einzelne Sole die Diffusion untersucht worden war, hat zuerst *R. O. Herzog*[2]) planmäßig die Diffusionskonstanten von einer Reihe von Stoffen in hydrophilen Solen bestimmt. Er verwandte eine Anordnung nach *Öholm*[3]), bei der der gelöste Stoff in das reine Lösungsmittel hineindiffundierte und man dann in verschiedenen Höhen den Gehalt der Schichten feststellte. In den meisten Fällen ließ sich eine bestimmte Diffusionskonstante berechnen. Wenn dies bei einigen Stoffen nicht der Fall war, so lag dies daran, daß der Stoff nicht einheitlich war und das Sol Teilchen verschiedener Größe enthielt. In der nachfolgenden Tabelle sind eine Reihe der von *Herzog* gemessenen Diffusionskonstanten D aufgeführt. Zum Vergleich sind auch Diffusionskonstanten einiger echt gelöster Stoffe angegeben.

Der Temperaturkoeffizient für Ovalbumin ergibt sich aus den angeführten Zahlen zu 0,028, ein Wert, der sich nicht von den bei der Diffusion kristallinisch gelöster Stoffe gefundenen unterscheidet.

Man kann nun zunächst aus den Diffusionskoeffizienten nach der *Einsteinschen* Formel (vgl. S. 479)

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi r \eta} \qquad (1)$$

den Radius der kugelförmig gedachten Teilchen berechnen. Es ergibt sich dann für Ovalbumin ein Wert von etwa 2,8 $\mu\mu$. Wenn Ovalbuminsole

---

[1]) *Zocher*, loc. cit. S. 562.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 533 (1907); *R. O. Herzog* u. *Kasarnowski*, Biochem. Zeitschr. **11**, 172 (1908); *R. O. Herzog* u. *Polotzky*, Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 449 (1914); Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 679 (1911); auch Kolloidzeitschr. **2**, 1 (1907).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 309 (1905),

unter dem Ultramikroskop nicht auflösbar sind, so liegt dies demnach nicht bloß an dem geringen Unterschied im Brechungsvermögen zwischen Micellen und intermicellarer Flüssigkeit, sondern auch an der geringen Größe der Micellen.

Tabelle 143.
Diffusionskonstanten der Teilchen hydrophiler Sole.

Stoff	t in Grad	$D\left(\frac{cm^2}{sec} \cdot 10^5\right)$
Ovalbumin	7,75	0,052
»	15,5	0,063
Ovomukoid	7,75	0,039
Clupeinsulfat	8,2	0,067
Pepsin	12	0,073
Lab	16	0,071
Invertin	16,6	0,041
Emulsin	15,3	0,042
Harnstoff ($M = 60{,}04$) .	18	1,01
Glukose ($M = 180{,}12$) .	18	0,57
Raffinose (M: 504,32) .	18	0,355

Um das Molargewicht zu berechnen, braucht man bloß den so gefundenen Wert von r in die Gleichung

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \varrho N \qquad (2)$$

einzusetzen. Hier besteht allerdings eine Unsicherheit bezüglich der Dichte ϱ der Eiweißmicelle; sie wird zwischen der des reinen Ovalbumins und der des Wassers liegen. Nimmt man einen Wert von 1,1 als wahrscheinlich an, so ergibt sich $M = 62\,000$. Die Voraussetzungen, die man bei der Anwendung von Gleichung (1) und (2) macht, daß die Teilchen kugelig sind und groß gegen die Moleküle des Dispersionsmittels, sind wohl angenähert erfüllt.

Eliminiert man aus Gleichung (1) und (2) das r, so erhält man als Beziehung zwischen M, D und ϱ die von *Perrin*[1]) und *R. O. Herzog*[2]) abgeleitete Gleichung

$$\frac{MD^3}{\varrho} = \frac{R^3T^3}{162\pi^2N^2\eta^3} = \text{const. (bei konstanter Temperatur).} \qquad (3)$$

Diese Formel bewährt sich am ehesten für Micellen und für Moleküle

[1]) Ann. d. chim. et d. phys. (8) **18**, 93 u. folg. (1909).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 1003 (1910).

hochmolekularer Stoffe, für die die eben angeführten Voraussetzungen der Gleichungen (1) und (2) erfüllt sind. *Herzog* fand sie demgemäß für ziemlich hochmolekulare Zucker bestätigt. Für kleinere Moleküle bewährt sich vielfach besser eine Gleichung

$$MD^2 = \text{const.}, \tag{4}$$

die sich aus Betrachtungen von *E. Riecke*[1]) ergibt und von *v. Euler*[2]) zuerst ausgesprochen wurde; sie setzt nicht voraus, daß die gelösten Teilchen groß sind gegen die Moleküle des Lösungsmittels, sondern macht nur vereinfachende Annahmen über die mittlere Weglänge der gelösten Moleküle. Man könnte auch aus dieser Gleichung (4) auf das Molargewicht des Ovalbumins schließen — für 18° ist $M \cdot D^2 = 60 \cdot 10^{-10}$ bei den in Tab. 143 angeführten Kristalloiden wie Harnstoff usw. —; das Molargewicht des Ovalbumins wäre danach etwa 20 000. Aber die in den Formeln (1) und (2) gemachten Annahmen scheinen eher zuzutreffen als die der Formel (4).

Bei vielen der von *Herzog* untersuchten Stoffe, namentlich den Farbstoffen, handelt es sich um Elektrolyte, also sofern ihre Lösungen kolloid sind, um kolloide Elektrolyte. Es ist deshalb nicht ohne weiteres mit einer Beziehung zwischen Molargewicht und Diffusionskonstante zu rechnen, sondern zunächst mit der *Nernstschen*[3]) Beziehung zwischen der Diffusionskonstante und den Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen, die den Elektrolyten zusammensetzen:

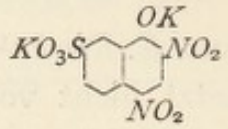
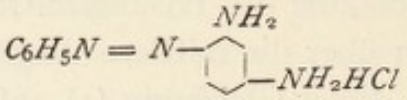
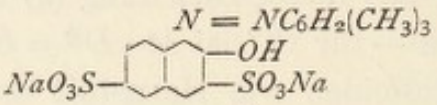
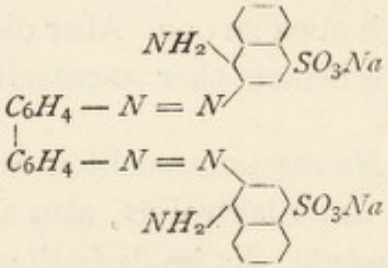
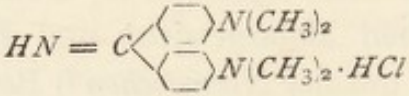
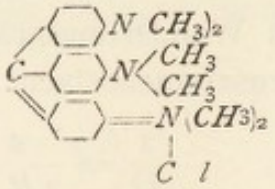
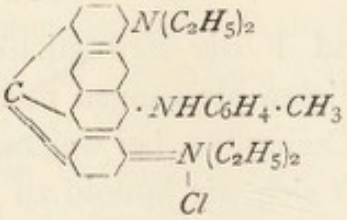
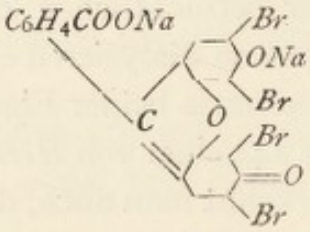
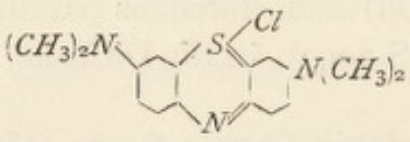
$$\frac{1}{D} = \frac{1}{2RT}\left(\frac{1}{U} + \frac{1}{V}\right). \tag{5}$$

Hier sind U und V die Beweglichkeiten der beiden Ionen. Immerhin kann man aus diesen Messungen mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, bei welcher Teilchengröße, bei welchem Wert der Diffusionskonstante also, ein gelöster Stoff sich wie kolloid zu verhalten beginnt. Ein Vergleich der Diffusionskonstanten einer beträchtlichen Zahl von Farbstoffen mit ihrer Fähigkeit durch Membranen zu dialysieren ergab — wie zu erwarten war — einen weitgehenden Parallelismus beider Eigenschaften; dies geht aus nachfolgendem Auszug Tabelle 144 einer von *Herzog* und *Polotzky*[4]) angegebenen Tabelle hervor. Aus ihr erkennt man auch, daß die Diffusion in einem Gelatinegel der freien Diffusion durchaus parallel geht. Wie später noch näher erläutert wird (vgl. S. 1003), ist die Diffusion in einer konzentrierten Gallerte

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 564 (1890).
[2]) Wied. Ann. **63**, 273 (1897).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 613 (1888).
[4]) Loc. cit., S. 751.

Tabelle 144. Diffusion und

Farbstoff	Konstitutionsformel	Molargewicht
Naphtholgelb *S* . . .		390
Chrysoidin		248,5
Ponceau 3 *R*.		358
Kongorot		696
Auramin		303,5
Kristallviolett		443,5
Nachtblau		575,5
Eosin		692
Methylenblau		319,5

[1]) Kolloidzeitschr. **3**, 76 (1908). [2]) Compt. rend. **150**, 619 (1910).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 479 (1907). [5]) Kolloidzeitschr. **3**, 80 (1908).
[7]) Die Umklammerung bedeutet, daß die Diffusionsgleichung nicht gültig

Dialyse von Farbstoffen.

Zahl der Atome	$D\left(\frac{cm^2}{sec} \cdot 10^5\right)$ in Wasser	$D\left(\frac{cm^2}{sec} \cdot 10^5\right)$ in 5%-igem Gelatinegel	Dialyse
27	0,468 (7,3°)	0,148 (1,2°)	Naphtholgelb *G*: rasch [*Höber* u. *Chassin*[1]), *Vignon*[2]), *W. Biltz*[3])]
30	0,488 (6,9°)	0,079 (1,2°)	rasch [*Teague* u. *Buxton*[4])]
45	0,248 (6,6°)	[0,0064 (1,2°)][7])	Ponceau *BO*, 4 *RD*, 5 *R*: ziemlich rasch [*W. Biltz*[3])]
70	0,126 (6,9°)	außerordentlich klein	nicht [*Teague* u. *Buxton*[4]), *Vignon*[2]), *W. Biltz*[3])]
43	—	0,132 (1,2°)	Auramin *O*: rasch [*W. Biltz*[3])]
59	0,398 (8,9°)	[0,016 (1,2°)][7])	wenig rasch [*Freundlich* u. *W. Neumann*[5]), *Vignon*[2])]
84	—	sehr klein	nicht [*Teague* u. *Buxton*[4]), *Freundlich* u. *W. Neumann*[5]), *W. Biltz*[3])]
37	—	0,0333 (1,2°)	rasch [*Teague* u. *Buxton*[4]), *Vignon*[2]), *W. Biltz*[3])]
39	—	0,0437 (1,2°)	rasch [*Krafft* u. *Preuner*[6]), *Teague* u. *Buxton*[4]), *W. Biltz*[3])]

[3]) *van Bemmelen*-Festschrift, S. 107 (1910).

[6]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **32**, 1620 (1899).

war und daß ein Mittelwert der beobachteten »Konstanten« genommen wurde.

(etwa einem 20%igen Gelatinegel) ein recht brauchbares Mittel, um kolloid gelöste Stoffe von echt gelösten zu unterscheiden, oder allgemeiner gesagt, um einen gewissen Maßstab dafür zu gewinnen, wie groß die Moleküle oder Micellen des gelösten Stoffes sind. Dies Mittel ist besonders bequem, wenn man — wie bei gefärbten Stoffen — den Fortschritt der Diffusion leicht verfolgen kann. In einem konzentrierten Gel diffundieren kolloid gelöste Stoffe gar nicht, während mit der Zunahme der Dialysierbarkeit auch die Geschwindigkeit der Diffusion deutlich erkennbar zunimmt. Es folgt aus diesen Messungen die Regel, daß im allgemeinen bei einem Diffusionskoeffizienten über $0{,}2 \cdot 10^{-5}$ (bei etwa 10°) der Farbstoff rasch dialysiert. Bei einem Diffusionskoeffizienten darunter dialysiert er fast durchweg wenig oder gar nicht. Ein Wert von $0{,}2 \cdot 10^{-5}$ entspräche nach Formel (1) einem Teilchenradius von etwa 0,8 $\mu\mu$, einem Molargewicht von etwa 4000. Nach einer von *W. Biltz*[1]) hervorgehobenen Regel dialysieren im allgemeinen Farbstoffe mit einer Atomzahl unter 45 Atomen (oder besser nach *Herzog* unter 50 Atomen) rasch, solche mit einer größeren Anzahl langsam oder gar nicht.

Wahrscheinlich gelten diese Regelmäßigkeiten ebenso für andere Stoffklassen, wie die Dextrine, die Polypeptide, die fettsauren Salze u. a., bei denen man aus dem Gebiet echter Lösungen in das der kolloiden übertritt, wenn man in der homologen Reihe aufsteigt, oder wenn überhaupt das Molargewicht anwächst.

Vielleicht ist kein Verfahren für die Erforschung lyophiler Sole fruchtbarer als die Messung der Diffusion. Untersucht man etwa die Diffusionsgeschwindigkeit eines Eiweißstoffes in verschiedenen Salzlösungen, so möchte man in Verbindung mit dem sonstigen chemischen Verhalten aus der Vergrößerung oder Verkleinerung der Micellen wertvolle Schlüsse ziehen können. Schwierig ist nur, daß die Messungen langwierig sind — bei der Kleinheit der Diffusionskonstanten muß man die Messung über 60—80 Tage ausdehnen —; sie sind also ausgeschlossen, wenn sich der diffundierende Stoff chemisch verändert, und erfordern stets die größte Aufmerksamkeit, daß nicht die Ansiedlung von Mikroorganismen das Ergebnis stört.

Ein Verfahren, das in kürzerer Zeit zum Ziele führt, würde die Erforschung der lyophilen Sole sehr erleichtern. Vielleicht ist die Bestimmung der Diffusionskonstanten mit Hilfe gekrümmter Lichtstrahlen[2]), bei der die Messungen nur über wenige Tage ausgedehnt zu werden brauchen, auch hier anwendbar.

---

[1]) *van Bemmelen*-Festschrift, S. 107 (1910).

[2]) *Thovert*, Ann. d. chim. et d. phys. (7), **26**, 366 (1902); *Heimbrodt*, Ann. d. Physik (4), **13**, 1028 (1904).

Der osmotische Druck lyophiler Sole. Die Membrangleichgewichte.

Nach den bisherigen Erfahrungen zeigen die Teilchen der lyophilen Sole allgemein ein merklich kleineres Molargewicht als die der lyophoben. Man bewegt sich bei den lyophilen anscheinend meist in einem Gebiet von Molargewichten von 5000 bis zu einigen 100 000. Aber auch diese Werte sind noch viel zu groß, als daß die verhältnismäßig so unempfindlichen Verfahren, wie die der Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung, bequem und sicher anwendbar wären. Für einen Stoff mit dem Molargewicht von 20 000 berechnet sich in wäßriger Lösung für eine Konzentration von 10 g i. L. eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,001°. Es ist danach verständlich, daß sich nach diesem Verfahren keine oder nur unsichere und kleine Ausschläge erzielen lassen. Von besonders zuverlässigen Versuchen seien die von *Bruni* und *Pappadà*[1]) erwähnt, die bei sorgfältig dialysierten Solen der Kieselsäure, des Albumins und der Gelatine weder eine Gefrierpunktserniedrigung noch eine Dampfdruckverminderung[2]) nachweisen konnten.

Dagegen muß sich der osmotische Druck wieder gut messen lassen. Bei dem eben erwähnten Beispiel, bei dem die Gefrierpunktserniedrigung nur 0,001° betrug, würde sich der osmotische Druck auf etwa 7 mm Quecksilber, das sind 10 cm Wasser, belaufen, also bequem meßbar sein. In der Tat ist schon seit Jahrzehnten bekannt, daß man den osmotischen Druck lyophiler Sole bestimmen kann. *Th. Graham*[3]) hat darauf hingewiesen, *Pfeffer*[4]) maß mit seinem Osmometer die Drucke von Gummi- und Leimlösungen, *Starling*[5]), *Rodewald* und *Kattein*[6]), *B. Moore* und seine Mitarbeiter[7]), *Reid*[8]), *W. Biltz* und seine Mitarbeiter[9]), *Lillie*[10]), *Sörensen*[11])

[1]) Rend. R. Accad. d. Linc. (5), **9**, 354 (1900).

[2]) *Gerike* [Kolloidzeitschr. **17**, 78 (1915)] findet eine sehr geringe Dampfdruckerniedrigung bei Gelatinesolen.

[3]) Siehe u. a. Lieb. Ann. **121**, 37 u. 62 (1862).

[4]) Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

[5]) Journ. of Physiol. **24**, 317 (1899).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 586 (1900).

[7]) *B. Moore* u. *Parker*, Amer. Journ. of Physiol. **7**, 261 (1902); *B. Moore* u. *Roaf*, Biochem. Journ. **2**, 34 (1906); u. a. zusammengefaßt *B. Moore* u. *Roaf*, Kolloidzeitschr. **13**, 133 (1913).

[8]) Journ. of Physiol. **31**, 438 (1904); **33**, 12 (1905).

[9]) *W. Biltz* u. *v. Vegesack*, *Wallach*-Festschrift, S. 152 (1909); Zeitschr. f. physik. Chem. **68**. 357 (1910); **73**, 481 (1910); *W. Biltz*, ebendort, **77**, 91 (1911); **83**, 625, 683 (1913); **91**, 705 (1916).

[10]) Amer. Journ. of Physiol. **20**, 127 (1907).

[11]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **106**, 1 (1919).

u. a. haben zum Teil ausgedehnte Messungsreihen dieser Art ausgeführt. Wenn man trotzdem nur in einigen wenigen Fällen einigermaßen wahrscheinliche Schlüsse auf das Molargewicht ziehen kann, so liegt das an den schon früher (S. 514) berührten Schwierigkeiten, die der Deutung und Berechnung der Messungen entgegenstehen.

Da ist zunächst der von *Wo. Ostwald*[1]) hervorgehobene Umstand, daß in den lyophilen Solen der Vorgang der Auflösung keineswegs sein Ende erreicht zu haben braucht, d. h. daß die Micellen noch nicht in ihren endgültigen Quellungszustand übergegangen und noch Wasser aufzunehmen bestrebt sind; diese Wasseranziehung könnte sich bei der Messung des osmotischen Druckes zu der hinzuaddieren, die durch den reinen osmotischen Druck verursacht ist. *Ostwald* nimmt an, daß man zunächst für die Wasseraufnahme der Teilchen im Sol die gleiche Formel anwenden darf wie für die Quellung dieser Teilchen, wenn sie sich im Gelzustand befinden. Der Druck, der erforderlich ist, um im Gleichgewicht Wasser aus einem wäßrigen Gel herauszupressen, wird als der Quellungsdruck $\mathfrak{P}$ bezeichnet (vgl. S. 927); ebenso groß ist das Bestreben, mit dem das Gel unter diesem Druck Wasser aufnehmen will. Für die Abhängigkeit des $\mathfrak{P}$ von der Konzentration des Gels — Gehalt an amorph-festem Stoff auf 1000 ccm des Gels — gilt die Beziehung

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_0 c_q^{\mathfrak{k}}. \qquad (1)$$

Hier ist c_q die Konzentration des Gels, $\mathfrak{P}_0$ und $\mathfrak{k}$ sind Konstanten; und zwar liegt der Quellungsexponent $\mathfrak{k}$ meist zwischen 2 und 3. *Wo. Ostwald* nimmt also an, daß ein ebensolcher, der Formel (1) gehorchender Quellungsdruck in den im Sol enthaltenen Micellen wirksam ist. Der beobachtete osmotische Druck P_b ist dann gleich dem reinen osmotischen Druck P_0, vermehrt um den Quellungsdruck $\mathfrak{P}$ der Micellen, also

$$P_b = P_o + \mathfrak{P} \qquad (2)$$

oder

$$P_b = RTc + \mathfrak{P}_0 c_q^{\mathfrak{k}}. \qquad (3)$$

Hier ist c natürlich die molare Konzentration der Micellen im Sol, während c_q ja die Konzentration an amorph-festem Stoff in der Micelle ist, berechnet für die in der Volumeinheit enthaltenen Micellen.

Die Formel (3) hat sich bisher für lyophile Sole nicht bestätigt. Vielleicht liegt dies daran, daß sich diese Sole auch in anderer Hinsicht nicht in einem Gleichgewichtszustand befinden. So beobachtet man

[1]) *Wo. Ostwald* u. *Mündler*, Kolloidzeitschr. **24**, 7 (1919).

vielfach, daß sich der osmotische Druck ändert, wenn man das Sol rührt oder schüttelt[1]). Worauf dies beruht, ist noch nicht sicher festgestellt. Man könnte daran denken, daß — wie im Fall der Eiweißsole — beim Schütteln frische Oberfläche gebildet wird, an der Micellen adsorbiert und denaturiert werden (vgl. S. 736); oder im Sol verläuft eine langsame Koagulation, und das Rühren beschleunigt das Zusammentreten gröberer Teilchen (vgl. S. 600). Es könnte wohl der Grenzfall auftreten, die molare Konzentration des Sols sei so klein, daß der wahre osmotische Druck P_0 wegfällt; der beobachtete Druck wäre dann gleich dem Quellungsdruck

$$P_b = \mathfrak{P}_0 c_q^{\mathfrak{k}}. \tag{4}$$

Er wäre also einer Potenz der Konzentration des Sols an disperser Phase proportional. *Wo. Ostwald* macht darauf aufmerksam, daß tatsächlich eine Reihe Messungen von *J. Duclaux*[2]) an Fe_2O_3-, ThO_2- und $CuFe(CN)_6$-Solen — als Außenlösung diente die durch ein Ultrafilter abgepreßte intermicellare Flüssigkeit — und eine Versuchsreihe von *W. Biltz*[3]) an Kongoreinblau — als Außenflüssigkeit eine Elektrolytlösung gleicher Leitfähigkeit — der Gleichung (4) gehorchen. Der Exponent $\mathfrak{k}$ hat Werte von etwa 3 wie bei dem Quellungsdruck.

Jedenfalls läßt sich jetzt schon sagen: Man darf nur dann aus osmotischen Messungen an lyophilen Solen mit Sicherheit auf das Molargewicht der Micellen schließen, wenn wirklich für den osmotischen Druck die Gleichung

$$P = RTc$$

erfüllt ist, wenn er also der Konzentration des gelösten Stoffes und der absoluten Temperatur proportional ist[4]).

Ein zweiter wichtiger Umstand, den man zu berücksichtigen hat, ist der von *Donnan*[5]) entdeckte Einfluß der kolloid gelösten Stoffe auf die Verteilung auch leicht dialysierender Elektrolyte zwischen Innen- und Außenflüssigkeit. *Donnans* Betrachtung gilt zunächst streng für kolloide

[1]) Siehe z. B. *W. Biltz* u. *v. Vegesack*, loc. cit., S. 757; *Lillie*, loc. cit., S. 757.

[2]) Journ. Chim. Phys. **7**, 405 (1909).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 91 (1911).

[4]) Die Verhältnisse scheinen in kolloiden Lösungen mit organischem Dispersionsmittel nicht einfacher zu liegen. *J. Duclaux* u. Frau *Wollman* [Compt. rend. **152**, 1580 (1911)] fanden bei kolloiden Lösungen von Nitrozellulose in Azeton mit denitrierten Kollodiumhäuten als Membranen keine einfache Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration.

[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 572 (1911).

Elektrolyte, zu denen man namentlich Farbstoffe wie Kongorot u. a. rechnen darf. Bei diesen ist das eine Ion, beim Kongorot das Anion, so groß, daß es durch die Membran nicht hindurchgeht, während das zugehörige Kation, das $Na^{\cdot}$-Ion, leicht dialysieren könnte, wenn es nicht vom Anion zurückgehalten würde; es muß ja das Sol gleich viele Anionen wie Kationen enthalten. Ist nun ein zweiter Elektrolyt zugegen, der ein Ion gemeinsam hat, etwa *NaCl*, so verteilt sich dieses nicht, wie man ursprünglich glaubte, so auf Außen- und Innenflüssigkeit, daß seine Konzentration überall gleich ist, sondern der kolloide Elektrolyt übt einen starken Einfluß in dem Sinne aus, daß die Konzentration des *NaCl* in der Außenflüssigkeit größer, in der Innenflüssigkeit kleiner ist.

Tabelle 145.

Anfangszustand				Gleichgewichtszustand				
innen		außen		innen			außen	
R'	$Na^{\cdot}$	Cl'	$Na^{\cdot}$	R'	Cl'	$Na^{\cdot}$	Cl'	$Na^{\cdot}$
c_1	c_1	c_2	c_2	c_1	x	$c_1 + x$	$c_2 - x$	$c_2 - x$

Einfachheitshalber sei angenommen, daß der Elektrolyt völlig dissoziiert sei, und daß sich das gleiche Flüssigkeitsvolum auf beiden Seiten der Membran befinde. Der Zustand vor der Einstellung des Gleichgewichts sei in Tab. 145 dargestellt; der Strich soll die Membran, die linke Seite die Innen-, die rechte die Außenflüssigkeit andeuten. In der Innenflüssigkeit sei also ursprünglich nur der kolloide Elektrolyt mit dem Anion R', dem Kation $Na^{\cdot}$, in der Außenflüssigkeit *NaCl*. Im Gleichgewicht, wie es gleichfalls Tab. 145 darstellt, ist die Menge x des Kochsalzes übergetreten. x kann nicht jeden beliebigen Wert haben, sondern ist durch die Bedingung festgelegt, daß es im Gleichgewicht ebensoviel Arbeit kostet, ob man dn Mole Cl'-Ionen oder dn Mole $Na^{\cdot}$-Ionen von innen nach außen überführt. Diese Arbeiten sind aber

$$- dn\, RT \ln \frac{(Cl')_2}{(Cl')_1}$$

und

$$+ dn\, RT \ln \frac{(Na^{\cdot})_2}{(Na^{\cdot})_1}.$$

Hier bedeuten $(Cl')_1$ und $(Na^{\cdot})_1$ die Konzentrationen in der Innenflüssigkeit, $(Cl')_2$ und $(Na^{\cdot})_2$ die in der Außenflüssigkeit. Es ergibt sich also

$$(Cl')_1 (Na^{\cdot})_1 = (Cl')_2 (Na^{\cdot})_2. \qquad (5)$$

Setzt man in (5) die Werte ein, wie sie in Tab. 145 eingezeichnet sind, so findet man

$$x(c_1 + x) = (c_2 - x)^2.$$

Hieraus folgt

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \tag{6}$$

und

$$\frac{c_2 - x}{x} = \frac{c_1 + c_2}{c_2}. \tag{7}$$

Ist c_2, die Konzentration des Fremdelektrolyten, klein gegen c_1, die Konzentration des Kolloidelektrolyten, so folgt aus (7)

$$\frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{c_1},$$

es ist also auch x klein gegen c_2, d. h. es tritt nur wenig Fremdelektrolyt aus der Außenflüssigkeit in die Innenflüssigkeit über. Der Kolloidelektrolyt hemmt scheinbar dessen Zudiffusion.

Ist umgekehrt c_1 klein gegen c_2, so ergibt (7)

$$\frac{c_2 - x}{x} = 1,$$

d. h. der Fremdelektrolyt verteilt sich gleichförmig auf Innen- und Außenflüssigkeit, wie man es ursprünglich allgemein vermutete.

Die nachfolgende Tabelle gibt ein Bild, wie sich die Verteilung des Fremdelektrolyten mit der Änderung des Konzentrationsverhältnisses $c_1 : c_2$ verschiebt.

Tabelle 146.

Membrangleichgewicht bei Gegenwart eines Kolloidelektrolyten.

c_1 (ursprüngliche Konzentration des Kolloidelektrolyten innen)	c_2 (ursprüngliche Konzentration des Fremdelektrolyten *NaCl* außen)	$\frac{c_1}{c_2}$	$100 \cdot \frac{x}{c_2}$	$\frac{c_2 - x}{x}$
0,01	1	0,01	49,7	1,01
0,1	1	0,1	47,6	1,1
1	1	1	33	2
1	0,1	10	8,3	11
1	0,01	100	1	99

Auch wenn der Fremdelektrolyt kein gemeinsames Ion mit dem Kolloidelektrolyten hat, tritt eine Beeinflussung der Verteilung durch diesen ein. Man hat Verhältnisse, wie sie Tab. 147 darstellt, zu der nur noch zu bemerken ist, daß $z = x - y$ ist. Ist c_1 groß gegen c_2, so wird — wie eine

völlig entsprechende thermodynamische Betrachtung lehrt — das Kation des Fremdelektrolyten, also in dem Beispiel das K'-Ion, stark aus der Außenflüssigkeit in die Innenflüssigkeit übertreten, das Anion dagegen — im gewählten Beispiel das Cl'-Ion — nur äußerst wenig.

Tabelle 147.

Anfangszustand				Gleichgewichtszustand						
innen		außen		innen				außen		
R'	Na'	Cl'	K'	R'	Cl'	Na'	K'	Cl'	Na'	K'
c_1	c_1	c_2	c_2	c_1	y	$c_1 - z$	x	$c_2 - y$	z	$c_2 - x$

Die Verschiebung der Verteilung des Fremdelektrolyten durch den kolloiden Elektrolyten hat weiter zur Folge, daß der beobachtete osmotische Druck P_b nicht einfach gleich ist dem reinen osmotischen Druck P_0, der nur von der molaren Konzentration des kolloiden Elektrolyten $2\,c_1$ abhängt. Es ist also nicht einfach

$$P_b = P_0 = RT \cdot 2c_1, \tag{8}$$

sondern es kommt der osmotische Gegendruck des Fremdelektrolyten P_f hinzu, für den die Beziehung

$$P_f = RT2\{c_2 - x - x\} \tag{9}$$

gilt. Der beobachtete osmotische Druck ist also

$$P_b = P_0 - P_f = 2RT\{c_1 - c_2 + 2x\}; \tag{10}$$

aus (8) und (10) folgt

$$\frac{P_b}{P_0} = \frac{c_1 - c_2 + 2x}{c_1} = \frac{c_1 + c_2}{c_1 + 2c_2}, \tag{11}$$

wenn man den Wert von x aus Gleichung (6) einsetzt.

Ist c_2 klein gegen c_1, so folgt aus (11), daß $P_b : P_0 = 1$ ist; man mißt den wahren osmotischen Druck des Kolloidelektrolyten. Ist umgekehrt c_1 klein gegen c_2, so ist $P_b : P_0 = \frac{1}{2}$. Der beobachtete osmotische Druck ist also infolge des *Donnanschen* Gegendrucks im Grenzfall um die Hälfte kleiner als der reine osmotische Druck des kolloiden Elektrolyten. Der Fremdelektrolyt würde also den osmotischen Druck eines kolloiden Elektrolyten erniedrigen. Es könnte zunächst wundernehmen, daß man nicht im Falle der gleichmäßigen Verteilung des Fremdelektrolyten, wenn c_1 klein gegen c_2 ist, den wahren osmotischen Druck mißt, weil nach Gleichung (6) x nahezu gleich $\frac{c_2}{2}$, also P_f nach Gleichung (9) nahezu null ist. Aber es ist

zu bedenken, daß, wenn P_i so klein ist, infolge des kleinen Wertes von c_1 auch P_0 sehr klein ist, so daß der zwar geringe *Donnansche* Gegendruck einen merklichen Bruchteil des sehr geringen reinen osmotischen Druckes ausmacht.

Donnan und seine Mitarbeiter[1]) konnten die Theorie weitgehend an recht verschiedenen Membrangleichgewichten bestätigen; so z. B. bei einer Lösung von Kongorot — dem *Na*-Salz der Diphenyldiazonaphthylaminsulfosäure (vgl. Tab. 144. S. 754) — und *NaCl* an einer Pergamentmembran, bei Lösungen von Ferrozyankalium bzw. -natrium und *KCl* bzw. *NaCl* an einer Ferrozyankupfermembran, bei einer Lösung von *KCl* und *LiCl* mit einer Schicht von Amylalkohol als Membran — *LiCl* ist in ihm löslich, geht also hindurch, *KCl* nicht. Im Fall des Kongorots enthielt z. B. im Gleichgewicht die Innenflüssigkeit neben Kongorot *NaCl* in einer Konzentration von 0,0879 Mol i. L., in der Außenflüssigkeit, die ursprünglich aus reinem Wasser bestanden hatte, befand sich *NaCl* in einer Konzentration von 0,0980 Mol i. L. Quantitativ war Gleichung (5) nicht immer erfüllt, was entweder darauf beruhte, daß die Lösungsgesetze nicht streng galten oder daß die Membran die Ionen verschieden stark adsorbierte. Auch *W. Biltz*[2]) fand, daß eine Reihe von seinen früheren Messungen[3]) an anderen Farbstoffen, wie Kongoreinblau, Brillantkongo u. a. mit der Theorie *Donnans* übereinstimmen.

Donnan und *Harris*[1]) fanden weiter, daß der osmotische Druck einer Kongorotlösung durch steigende Konzentration von *NaCl* und *NaOH* stark erniedrigt wird, und sehen darin gemäß der obigen Betrachtung die Theorie bestätigt. Es muß allerdings als fraglich gelten, ob die sehr allgemein beobachtete Erniedrigung des osmotischen Drucks lyophiler Sole durch Elektrolyte immer auf die *Donnansche* Erscheinung zurückzuführen ist. Wäre dies zutreffend, so sollte, wie Gleichungen (9) bis (11) für den Fall eines Fremdelektrolyten mit gemeinsamem Ion zeigen — und das gleiche ergibt sich, wenn kein gemeinsames Ion vorhanden ist —, die Erniedrigung des osmotischen Drucks wesentlich nur von der Anfangskonzentration abhängen — und auch von den Wertigkeiten der Ionen —, nicht aber von irgendwelchen spezifischen Größen. So scheint

---

[1]) *Donnan* u. *Harris*, Journ. Chem. Soc. **99**, 1554 (1911); *Donnan* u. *Allmand*, ebendort **105**, 194 (1914); *Donnan* u. *Garner*, ebendort **115**, 1313 (1919).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 625 (1913).

[3]) *W. Biltz* u. *v. Vegesack*, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 481 (1910); *W. Biltz*, ebendort **77**, 91 (1911); siehe auch *Bayliss*, Proc. Roy. Soc. London **84**, B, 250 (1911).

es aber nicht zu liegen; *Lillie*[1]) hat die starke Erniedrigung des osmotischen Drucks durch Elektrolyte bei Albuminsolen beschrieben und findet einen unverkennbaren Zusammenhang mit der lyotropen Reihe der Anionen. Als besonders wahrscheinlich drängt sich die Erklärung auf, daß die Micellen unter dem Einfluß der Elektrolyte zu größeren Gruppen zusammentreten; derartige Koagulationen lyophiler Sole hängen, wie später näher (vgl. S. 790) betrachtet wird, sehr eng mit den lyotropen Eigenschaften der Elektrolyte zusammen[2]). Allerdings glaubt *Dabrowski*[3]) beobachtet zu haben, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von Ovalbumin in Ammonsulfatlösung größer ist als in reinem Wasser, das Molargewicht wäre also im Widerspruch zu der eben erörterten Erklärung kleiner als in reinem Wasser. Es wäre sehr zu wünschen, wenn man diese Veränderungen des osmotischen Drucks durch Elektrolyte und andere Fremdstoffe auf einem unabhängigen Wege, etwa durch Messung der Diffusionsgeschwindigkeit, prüfte. Übrigens wäre ja auch dann ein Zusammenhang mit lyotropen Eigenschaften zu erwarten, wenn die Erniedrigung des osmotischen Drucks durch Elektrolyte nicht mit rein osmotischen Erscheinungen verknüpft wäre, sondern mit den von *Wo. Ostwald* (vgl. S. 758) vermuteten Quellungsvorgängen.

Die vorangehenden Ausführungen lassen erkennen, wie überaus schwer die osmotischen Erscheinungen bei lyophilen Solen zu deuten sind. Es ist demnach verständlich, daß nur in seltenen Fällen der Schluß auf das Molargewicht des kolloid gelösten Stoffes einigermaßen als sicher gelten kann.

In hohem Grade gilt dies von dem Hämoglobin in wäßrigen Lösungen nach Messungen von *Hüfner* und *Gansser*[4]). Daß man es mit einem rein osmotischen Druck zu tun hat, geht einmal aus der glatten Proportionalität zum Hämoglobingehalt der Lösungen hervor, dann daraus, daß sich das auf diesem Wege gefundene Molargewicht auf anderen Wegen mit großer Wahrscheinlichkeit bestätigen läßt. Als halbdurchlässige Membran dienten Pergamenthülsen. Für Rinderhämoglobin ergab sich bei 1° in 10,8%iger Lösung ein Druck von 109 mm Quecksilber; daraus berechnet sich ein Molargewicht von 16 300. Man kann nun noch auf folgende Weise das Molargewicht schätzungsweise berechnen: Hämoglobin verbindet sich mit

[1]) Loc. cit., S. 757.

[2]) Siehe auch *Sörensen*, loc. cit., S. 757.

[3]) Bull. d. l'Acad d. Scienc. d. Crac. 1912, S. 485.

[4]) Engelmanns Arch. f. Physiol. Physiol. Abt., 1907, S. 209; siehe auch *Hüfner*, ebendort 1894, S. 130; 1903, S. 217.

Kohlenoxyd zu Kohlenoxydhämoglobin, und zwar nimmt 1 g Rinderhämoglobin 1,338 ccm (bei 0° und Atmosphärendruck), das sind 0,00167 g Kohlenoxyd, auf. Nimmt man an, daß sich 1 Mol Hämoglobin mit 1 Mol Kohlenoxyd vereinigt, so ergibt sich danach ein Molargewicht von 16 700; und zu praktisch demselben Wert gelangt man, wenn man annimmt, daß im Hämoglobin nur 1 Atom Eisen vorhanden ist und man aus dem Eisengehalt (von 0,336%) das Molargewicht berechnet.

Dies ist, wie *Zsigmondy*[1]) mit Recht betont, der erste Fall, in dem sich die kolloidchemisch auf Grund der Dialyse gekennzeichnete Micelle des Hämoglobinsols als identisch erweist mit dem chemisch betrachteten Molekül des Hämoglobins. Die Lösung des Hämoglobins hat also kolloide Eigenschaften, weil sein Molargewicht so groß ist. Aus dem gefundenen Molargewicht berechnet sich der Radius des kugelförmig gedachten Hämoglobinmoleküls nach der vielfach (vgl. S. 752) benutzten Formel

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \varrho N$$

zu etwa 1,7 $\mu\mu$; es hat also in der Tat die Größe wie viele Teilchen kolloider Lösungen, etwa die von amikronischen Goldsolen (vgl. S. 692).

Sörensen[2]) gelangt auf Grund recht umfangreicher und sorgfältiger Versuche, in denen er namentlich die *Donnansche* Theorie und die etwaige Vergröberung der Micellen berücksichtigt, aber nicht ein noch etwa vorhandenes Quellungsbestreben, zum Ergebnis, daß eine Ovalbuminlösung in Ammonnitratlösung gegebener Zusammensetzung (etwa 15%ig) einen eindeutig gegebenen osmotischen Druck hat. Er berechnet daraus ein Molargewicht von etwa 34 000 für das wasserfreie Eieralbumin. Der Größenordnung nach entspricht dies jedenfalls dem auf Grund der Diffusion in reinem Wasser gefundenen Wert von etwa 60 000 (vgl. S. 752). Bei einem Albumin aus Pferdeserum erhielt *W. Biltz*[3]) ein Molargewicht von etwa 50 000, bei Proben von Gelatine verschiedener Herstellungsart Werte zwischen 5000 und 30 000; das *Boyle-Mariottesche* Gesetz war bei ihnen angenähert erfüllt.

Auch bei einer Reihe von Dextrinen konnte *W. Biltz*[4]) mit Erfolg auf osmotischem Wege die Molargewichte bestimmen. Sie lagen meist zwischen 1000 für ein Dextrin β, und 22 000 für ein Amylodextrin. Bei einigen war die Forderung der Proportionalität von osmotischem Druck und

---

[1]) Kolloidchemie. 3. Aufl. S. 382.
[2]) Loc. cit., S. 757.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 705 (1916).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 683 (1913).

Molekulargewicht durchaus erfüllt. Die Abweichungen, die bei anderen auftraten, ließen sich damit erklären, daß bei konzentrierteren Lösungen das osmotische Gleichgewicht von unten her nur langsam erreicht wird. Bei den Dextrinen hat man auch Fälle, die sich durch andere Verfahren haben prüfen lassen; die nachfolgende Tabelle gibt einen Vergleich der *Biltzschen* Werte mit den Werten von *Lintner* und *Düll*[1]), die mit dem Gefrierpunktsverfahren erhalten worden waren, und einen Wert von *Öholm*[2]), der auf Grund der Diffusionskonstanten berechnet worden ist.

Tabelle 148.
Molargewichte von Dextrinen.

Stoff	Molargewicht auf Grund des osmotischen Druckes	Vergleichswert
Amylodextrin (Mittelwert) .	21 350	18 000 (*Lintner* u. *Düll*)
Erythrodextrin II α . . .	3 000	2 900 »
Achroodextrin I	1 800	1 970 »
		1 800 »
		2 100 »
Dextrin β.	950	972 ber. nach der Formel $(C_6H_{10}O_5)_6$
Handelsdextrin (Mittelwert) .	5 500	4 440 (*Öholm*)

Schwer erklärlich ist das Verhalten der Kongorotlösung. *Bayliss*[3]) fand aus Messungen des osmotischen Drucks ein Molargewicht, das bis zu 97% des theoretischen (696) betrug, als ob das Kongorot in der Form undissoziierter Moleküle gelöst wäre; *W. Biltz* und *v. Vegesack*[4]) und *Donnan* und *Harris*[5]) konnten dies bestätigen. Nun ist aber nach Leitfähigkeitsmessungen dieser Forscher das Kongorot nahezu völlig dissoziiert, das Molargewicht sollte also halb so groß sein, der osmotische Druck doppelt so groß. *Biltz* erklärt dies wohl mit Recht damit, daß die Teilchen in Wirklichkeit ein Vielfaches des einfachen Molargewichts betragen und der Wert von nahezu 700 bereits eine Folge der Dissoziation sei. Damit steht im Einklange, daß die Diffusionskonstante viel kleiner ist, als ein Molargewicht von 700 fordern würde; sie beträgt (bei 6,9°) $0{,}126 \cdot 10^{-5}$, während z. B. Erythrosin B mit einem Molargewicht von 800 und der freilich

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2533 (1893); **28**, 1522 (1895).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 378 (1910).
[3]) Proc. Roy. Soc. London **81**, B, 269 (1909); **84**, 229 (1912); Kolloidzeitschr. **6**, 23 (1910).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 481 (1910).
[5]) Loc. cit., S. 763.

kleineren Atomzahl von 37 (statt 70 beim Kongorot) eine Diffusionskonstante von $0{,}265 \cdot 10^{-5}$ (bei 6,6°) hat[1]). Aus der Formel (4), S. 753

$$MD^2 = \text{const.}$$

würde man für Kongorot auf ein Molargewicht von etwa 3000 schließen. Allerdings muß man dann, um die Leitfähigkeit zu erklären, auch den größeren Ionen eine verhältnismäßig große Wanderungsgeschwindigkeit zuschreiben. Dies stimmt aber mit Erfahrungen bei anderen Kolloidelektrolyten überein (vgl. S. 776)[2]). Die Kongorotlösung ist im Ultramikroskop nicht auflösbar. Die Lösung der Farbsäure, das Kongoblausol, ist meist[3]) auflösbar und gibt nach *Bayliss* einen viel niedrigeren osmotischen Druck, aus dem man auf ein Molargewicht von etwa 14000 schließen würde. Da die Säuren allgemein viel schwächer dissoziiert sind, wird sich der Einfluß der Dissoziation auch hier weit weniger geltend machen.

Moore und *Roaf*[4]) fanden bei Solen von Stärke, Tragantgummi, Kieselsäure keine osmotischen Drucke, *Samec*[5]) bei Stärke Werte, die auf ein Molargewicht von 100 000 schließen ließen.

Daß das Ansteigen des osmotischen Druckes proportional der absoluten Temperatur ein wichtiges Kennzeichen für eine rein osmotische Erscheinung ist, wurde schon erwähnt. Bei Gelatinesolen stieg er stärker als proportional der absoluten Temperatur[6]), wohl weil sich die Micellen mit wachsender Temperatur verkleinerten (vgl. S. 968).

Es ist bemerkenswert, daß viele Stoffe, die in Wasser kolloide Lösungen geben, mit Molargewichten von einigen 1000 und mehr, in organischen Flüssigkeiten wahrhaft gelöst sind und Molargewichte zeigen, wie sie der Konstitutionsformel entsprechen. So haben die Seifen[7]), dann das Gegenstück einer Seife, ein hochmolares Aminsalz[8]), das Hexadecylaminchlorid,

---

[1]) Nach Messungen von *R. O. Herzog* u. *Polotzky*, loc. cit., S. 751.

[2]) Diese Erklärung ist mir wahrscheinlicher als die von *Donnan* u. *Harris* [Journ. Chem. Soc. **99**, 1567—1568 (1911)] bevorzugte, daß das $Na^{\cdot}$-Ion aus schwer einzusehenden Gründen sich nicht an der Ausbildung des osmotischen Druckes beteiligt.

[3]) *Hantzsch* [Ber. d. deutsch. chem. Ges. **48**, 158 (1915)] gelang es, auch nichtauflösbare Kongosäurelösungen herzustellen.

[4]) Loc. cit., S. 757.

[5]) *Samec* u. *v. Hoefft*, Kolloidchem. Beihefte **5**, 195 u. folg. (1913).

[6]) *Moore* u. *Roaf*, loc. cit., S. 757.

[7]) *Krafft* u. *A. Stern*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1747, 1755 (1894); *Krafft* u. *Wiglow*, ebendort **28**, 2566, 2573 (1895); *Krafft* u. *Strutz*, ebendort **29**, 1328 (1896); *Krafft*, ebendort **32**, 1584, 1596 (1899); Frl. *Laing*, Journ. Chem. Soc. **113**, 435 (1918).

[8]) *Krafft*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1331 (1896).

$C_{16}H_{33}NH_2 \cdot HCl$, das sich in Wasser wie eine Seife verhält, in Alkohol einfache Molargewichte; Tannin gibt, in Eisessig gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung, die dem einfachen Molargewicht entspricht[1]). Das gleiche gilt für viele Farbstoffe[2]). Deren Lösungen in organischen Lösungsmitteln zeigen auch sonst durchaus das gewöhnliche Verhalten: der gelöste Stoff diffundiert durch Membranen, er erhöht die Oberflächenspannung des Lösungsmittels[3]) u. a. m.

Über die Messung des osmotischen Drucks ist schon früher das Wichtigste bemerkt worden (vgl. S. 515). *Sörensen*[4]) hat ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem man den Gegendruck bestimmt, der nötig ist, um eine Flüssigkeitsbewegung durch die Membranwand gerade zu verhindern.

Weitere Folgerungen aus der Donnanschen Theorie des Membrangleichgewichtes.

Dialysiert man die Lösung eines kolloiden Salzes, etwa des Kongorots, gegen reines Wasser, so wird das $Na^{\cdot}$-Ion durch die Membran durchzutreten bestrebt sein. Möglich ist dies nur, wenn auch OH'-Ion durchtritt, d. h. man beobachtet eine Hydrolyse des Salzes. Anfangs- und Endzustand lassen sich folgendermaßen darstellen (vgl. Schema Tab. 149), wenn man

Tabelle 149.

Anfangszustand			Gleichgewichtszustand				
innen		außen	innen			außen	
R'	Na	reines Wasser	R'	$Na^{\cdot}$	$H^{\cdot}$	OH'	$Na^{\cdot}$
c_1	c_1		c_1	$c_1 - x$	x	x	x

wieder vollständige Dissoziation und gleiches Volumen auf beiden Seiten der Membran annimmt. Durch eine thermodynamische Betrachtung wie auf S. 760 ergibt sich

$$\frac{c_1 - x}{x} = \frac{x}{(OH')_1}, \qquad (1)$$

wo $(OH')_1$ die OH'-Ionenkonzentration innen ist. Nun gilt dort

$$x \cdot (OH')_1 = K_W \qquad (2)$$

[1]) *Paternò*, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 457 (1889).
[2]) *Krafft*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1610 (1899).
[3]) Siehe *Freundlich* u. *W. Neumann*, loc. cit., S. 754.
[4]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **106**, 43 u. folg. (1919).

wo K_W die Dissoziationskonstante des Wassers ist. Aus (1) und (2) folgt daher

$$x^3 = K_W(c_1 - x)$$

oder, wenn man x gegen c_1 vernachlässigt,

$$x = \sqrt[3]{K_W c_1}. \tag{3}$$

Da $K_W = 10^{-14}$ ist, wird x unter diesen Bedingungen klein. Es wird weit größer, wenn das Volumen der Außenflüssigkeit größer ist. Ist dies z. B. V-mal größer, so werden die Konzentrationen von $Na^{\cdot}$- und OH'-Ionen im Außenraum im Gleichgewicht gleich $\frac{x}{V}$ und $\frac{(OH')}{V}$ und aus Gleichung (3) wird

$$x = \sqrt[3]{K_W V^2 c_1}. \tag{4}$$

Eine derartige Membranhydrolyse läßt sich vielfach beobachten. Eine Kongorotlösung wird bei längerem Dialysieren dunkler und trüber. Durch Aufkochen in einem Glasgefäß wird die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt. Nach *Donnan* und *Harris*[1]) beruht dies auf nichts anderem, als daß bei der Dialyse etwas Kongosäure entsteht und daß das Alkali des Glases die hydrolytisch abgespaltene Kongosäure wieder neutralisiert. Denn dialysiert man die Kongorotlösung statt gegen reines Wasser gegen eine verdünnte Alkalilösung, so beobachtet man auch bei langdauernder Dialyse keine Veränderung der tiefroten Farbe. Ähnlich erklären sich entsprechende Beobachtungen von *W. Biltz* und *v. Vegesack*[2]) an Benzopurpurin.

Tabelle 150.

Gleichgewichtszustand					
innen				außen	
HR	R'	OH'	$Na^{\cdot}$	OH'	$Na^{\cdot}$
y	$c_1 - y$	$y - x$	$c_1 - x$	x	x

Wenn die Säure des Kolloidelektrolyten (bzw. dessen Base) schwer löslich oder wenig dissoziiert ist, so wird die Membranhydrolyse stark gesteigert. Im Fall einer geringen Dissoziation der Säure ist die Verteilung bei gleichem Volumen im Gleichgewicht, so wie sie das Schema Tab. 150 darstellt. Die Rechnung führt zum Ergebnis

[1]) Journ. Chem. Soc. **99**, 1560 u. folg. (1911).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 357 (1910).

$$x = \sqrt[3]{\frac{K_W}{K_S} c_1^2}, \tag{5}$$

wo K_S die Dissoziationskonstante der Säure ist.

Die durch die Membranwirkung hervorgerufene Hydrolyse ist stärker, als wenn der Kolloidelektrolyt im Gesamtvolumen (Außen- + Innenflüssigkeit) gleichmäßig verteilt wäre. Es berechnet sich für ein $c_1 = 1$ und $K_S = 10^{-8}$ aus Gleichung (5) ein Wert von $100\ x = 1\%$; aus der gewöhnlichen Gleichung für die Hydrolyse

$$\frac{x^2}{1 - x} \frac{c_1}{2} = \frac{K_W}{K_S}$$

$100\ x = 0{,}14\%$. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die $Na^{\cdot}$- und OH'-Ionen außen räumlich viel weiter von den R'-Ionen und HR-Molekülen entfernt und durch einen stärker behinderten Diffusionsweg gesondert sind; das kinetisch gedachte Gleichgewicht ist durchaus anders, als wenn die R'-Ionen und HR-Moleküle gleichmäßig in dem ganzen Flüssigkeitsvolumen verteilt sind.

Die *Donnansche* Verteilung hat das Auftreten von Membranpotentialen zur Folge[1]). Es ist dies einleuchtend, wenn man bedenkt, daß man ein und denselben Elektrolyten zu beiden Seiten der Membran in verschiedener Konzentration im Gleichgewicht hat. Als Beispiel mag das auf S. 760 erörterte Beispiel des Kolloidelektrolyten NaR mit $NaCl$ als Fremdelektrolyten betrachtet werden. Ist $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ die Differenz der Potentiale auf beiden Seiten der Membran, so ist $F \cdot (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ die elektrische Arbeit der Überführung von einem F durch die Membran. Dem entspricht osmotisch eine Arbeit

$$p R T \ln \frac{(Na^{\cdot})_2}{(Na^{\cdot})_1} + q R T \ln \frac{(Cl')_1}{(Cl')_2},$$

wo p und q die Überführungszahlen von Kation und Anion sind. Nach Gleichung (5), S. 760 ist

$$\frac{(Na^{\cdot})_2}{(Na^{\cdot})_1} = \frac{(Cl')_1}{(Cl')_2} = \lambda;$$

ferner ist

$$p + q = 1.$$

Daraus folgt

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{F} \ln \lambda \tag{6}$$

---

[1]) *Donnan*, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 579 (1911).

als Formel für diese Potentialdifferenz. *Donnan* und *Green*[1]) prüften sie für einen grundsätzlich ähnlichen Fall, bei dem eine Membran an zwei verschieden konzentrierten Lösungen eines die Membran nicht durchdringenden Salzes grenzte; sie verwandten eine Membran von Ferrozyankupfer in Lösung von Ferrozyankalium. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung war so, daß man die vorhandenen Abweichungen auf Unsicherheiten in der Kenntnis der Dissoziation des Salzes und der Beweglichkeit seiner Ionen zurückführen durfte.

Zwischen Kolloidelektrolyten, bei denen ein Ion ein Molargewicht von etwa 3000—100 000 hat, und den Micellen hydrophober Sole mit den adsorbierten aktiven Elektrolyten, deren Molargewicht 1 000 000 und mehr betragen mag, wird man einen grundsätzlichen Unterschied nicht machen können. Ein Unterschied wird insofern vorhanden sein, als sich bei den Micellen der hydrophoben Sole die entgegengesetzt geladenen Ionen hauptsächlich um die sehr ladungsreichen großen Micellen anordnen, wodurch eben eine elektrische Doppelschicht zustande kommt, während sich bei den gewöhnlichen Elektrolytlösungen und auch noch bei den Kolloidelektrolytlösungen die von den Ionen ausgehenden Kraftlinien weit regelloser verteilen. Aber auch in einem hydrophoben Sole wird das Ion eines Fremdelektrolyten mit dem ihm gemeinsamen Ion des aktiven Elektrolyten durch eine Membran hindurchdialysieren können und nach Maßgabe der Konzentration der Micellen in der Innenflüssigkeit bleiben. Man wird kaum anstehen, auch hier die *Donnansche* Betrachtungsweise anzuwenden. Hier wird die molare Konzentration des »Kolloidelektrolyten«, die der Micellen, wohl oft klein sein gegen die des Fremdelektrolyten. Es gilt also der Fall: c_1 klein gegen c_2, der Fremdelektrolyt verteilt sich daher ziemlich gleichmäßig zwischen Innen- und Außenflüssigkeit. Aber der beobachtete osmotische Druck ist in diesem Falle stark vom reinen osmotischen Druck der Micellen verschieden (vgl. S. 762). Man kann also kaum aus dem gemessenen osmotischen Druck auf das Molargewicht der Micellen Schlüsse ziehen. Aus diesem Grunde wurde auch früher (vgl. S. 515) darauf verzichtet, die Messungen von *J. Duclaux*[2]) u. a. in diesem Sinne zu verwerten.

Die optischen Eigenschaften lyophiler Sole.

Die lyophilen Sole zeigen das Tyndallphänomen mehr oder minder stark; schwach oder gar nicht Sole wie etwa die vieler Dextrine, deren

[1]) Proc. Roy. Soc. London **90**, A, 450 (1914).
[2]) Loc. cit., S. 515.

Teilchen auch nach osmotischen Messungen kleiner sind; stärker Sole, in denen man größere Teilchen annehmen darf, wie die vieler Eiweißstoffe, der Gelatine u. a. m. Man hat bisweilen die Stärke des Tyndallichts dadurch bestimmt, daß man es photographiert und die Schwärzung ausgemessen hat[1]), ein Weg, der bei manchen lyophilen Solen Schlüsse auf ihre Micellen erlaubt.

Im Ultramikroskop gelingt es in den meisten Fällen nicht, lyophile Sole glatt aufzulösen. Es liegt dies ebenso sehr daran, daß die Teilchen bei vielen zu klein, wie daran, daß die Unterschiede im Brechungsvermögen zu gering sind (vgl. S. 530). Man sieht dann unter dem Ultramikroskop nur einen Tyndallkegel, oder die Flüssigkeiten sind optisch leer.

Eine Frage, die naheliegt, ist: Wie macht sich der Übergang zu den wahren Lösungen bezüglich des Tyndallphänomens geltend? Streng genommen ist die Frage nicht berechtigt. Denn wie später (vgl. S. 1071) noch näher zu erörtern sein wird, genügen die Moleküle des Lösungsmittels, wie die des echt gelösten Stoffes, um das Licht zu zerstreuen. Es steht nur dahin, ob man über eine hinreichend hohe Lichtstärke verfügt, und ob man stark zerstreuende, gröbere Verunreinigungen wie Staub, kolloide Fremdstoffe u. dgl. vollständig genug entfernen kann. Steigert man die Mittel, so wird man auch die scheinbare Grenze des noch eben beobachtbaren Tyndallichts weit zurückschieben können. Man kann eigentlich nur fragen, bei welcher Teilchengröße tritt unter den gewöhnlich angewandten Lichtstärken, etwa der einer Bogenlampe, der Tyndallkegel deutlich auf?

Spring[2]) und *Lobry de Bruyn*[3]) meinten diese Grenze schon beobachtet zu haben. Voraussetzung ist, daß man über ein Verfahren verfügt, um die erwähnten gröberen Verunreinigungen so vollständig zu beseitigen, daß man optisch leere Flüssigkeiten erhalten kann. Die genannten Forscher glaubten, zwei Wege zu diesem Ziele gefunden zu haben: Einmal entfernten sie kolloide wie staubförmige Teilchen durch Kataphorese. Noch wirksamer erschien es, einen recht gallertartigen Niederschlag, etwa einen von $Zn(OH)_2$, in der Flüssigkeit zu erzeugen, der beim Absetzen die erwähnten Teilchen mit sich niederzieht. Nach ihren Angaben erzielten sie so optisch leeres Wasser und auch optisch leere wäßrige Lösungen der Alkali- und Erdalkalisalze. Dagegen beobachteten sie stets einen Tyndallkegel in 5—50%igen Lösungen von Rohrzucker und Raffinose. Sie glaubten,

[1]) *Arisz*, Kolloidchem. Beihefte **7**, 22 u. folg. (1915).

[2]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **18**, 153, 231 (1899).

[3]) *Lobry de Bruyn* u. *L. K. Wolff*, Rec. d. Trav. chim. d. Pays-Bas **23**, 155 (1904.)

aus diesen Versuchen schließen zu dürfen, daß schon die größeren Moleküle dieser Stoffe im Vergleich zu den Wassermolekülen groß genug sind, um das Tyndallphänomen hervorzurufen. *Le Blanc* und *Kangro*[1]) konnten diese Untersuchungen nicht bestätigen. Sie vermochten auf dem von den genannten Forschern eingeschlagenen Wege keine optisch leeren Flüssigkeiten zu erhalten. Später gelang dies *Le Blanc* und *Wolski*[2]), als sie die Flüssigkeiten in geeigneter Weise ultrafiltrierten, und zwar benutzten sie als Ultrafilter ein Stück alten Taffets, das mit einer 1%igen alkoholischen Kollodiumlösung getränkt war. Die gewöhnlichen Kollodiumfilter, bei denen man die Kollodiumschicht auf Papier erzeugt, bewährten sich nicht. Zur Prüfung der optischen Leerheit verwandten sie das Spaltultramikroskop, als Lichtquelle eine Bogenlampe. Unter diesen Versuchsbedingungen wurde nicht nur erzielt, daß Wasser optisch leer wurde — weder Lichtweg noch Teilchen waren zu sehen, wenn innerhalb 5 Minuten 2 ccm durch den Beobachtungstrog flossen, bei den Beobachtungsbedingungen daher 7 cmm unmittelbar betrachtet wurden —, sondern auch die Lösungen anorganischer Salze, Säuren und Basen und konzentrierte Lösungen organischer Stoffe, wie der Zitronensäure, des Zuckers u. a., ließen sich optisch leer herstellen. Es ist dies unter den angewandten optischen Bedingungen auch durchaus zu erwarten (vgl. S. 1071).

Viele lyophile Sole sind farblos, so die der Kiesel- und Zinnsäure, der Stärke, vieler Eiweißstoffe und ihrer Abbauprodukte, der Gelatine u. a. m. Der Zusammenhang, der etwa zwischen der Farbe von Farbstofflösungen und ihren kolloiden Eigenschaften besteht, soll später (vgl. S. 896) betrachtet werden.

Leitfähigkeit und Kataphorese in hydrophilen Solen.

Bezüglich der Leitfähigkeit und Kataphorese unterscheiden sich die hydrophilen Sole recht merkbar von den hydrophoben. Die Empfindlichkeit gegen Elektrolyte bringt es mit sich, daß bei den hydrophoben Solen die Leitfähigkeit selten in einem größeren Konzentrationsbereich untersucht werden kann. Man hat es meist mit den reinen Solen zu tun, deren geringe Leitfähigkeit wesentlich von den Fremdelektrolyten herrührt. Die Kataphorese ist dagegen gewöhnlich stark ausgeprägt und gut meßbar und erlaubt weitgehende Schlüsse auf die Beständigkeitsverhältnisse. Grund-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 794 (1913); Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 257 (1914).

[2]) Ber. d. Sächs. Akad. d. Wiss. Leipzig 1920. S. 24; *Wolski*, Kolloidchem. Beihefte **13**, 137 (1920).

sätzlich steht nichts im Wege, die Micellen als Elektrolyte zu betrachten, die geladenen Kolloidteilchen als die eine Ionenart, die Ionen, die die äußere Belegung der Doppelschicht bilden, als die andere Ionenart. Aber das hydrophobe Sol unterscheidet sich, wie mehrfach hervorgehoben, doch deutlich von einer gewöhnlichen Elektrolytlösung: Verglichen mit der Zahl der Ionen in einer Elektrolytlösung, ist die Zahl der Micellen gering, ihre Ladung dagegen groß (vgl. S. 538). Man hat eine verhältnismäßig kleine Zahl vereinzelter stark geladener Kerne, umhüllt von entgegengesetzt geladenen Ionenhüllen.

Bei den hydrophilen Solen kann man dagegen meist hohe Leitfähigkeiten messen; entweder sind neben den Micellen eines kolloiden Nichtelektrolyten Fremdelektrolyte in großen Konzentrationen anwesend, die wohl meist in irgendwelche Wechselwirkung mit den Kolloidteilchen treten werden; oder man hat die Lösung eines kolloiden Elektrolyten, bei der die Ionen der einen Art so groß sind, daß sie nicht mehr oder kaum dialysieren, während ihre Zahl und Ladungsgröße doch immer noch derart ist, daß die Leitfähigkeit groß und bequem meßbar ist, und die Verhältnisse denen in gewöhnlichen Elektrolytlösungen gleichen.

Die Messung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit ist dagegen schwieriger als in hydrophoben Solen. Die besonders zuverlässigen ultramikroskopischen Verfahren versagen, weil man die einzelnen Teilchen unter dem Ultramikroskop meist nicht sehen kann. Auch makroskopisch läßt sich die Bewegung der Grenze mit dem *Burtonschen* Apparat oft nicht verfolgen, weil das Sol keine ausgeprägte Farbe hat, oder weil der Trübungsgrad oder der Unterschied im Brechungsvermögen zu gering ist. Eine von *L. Michaelis*[1]) beschriebene Vorrichtung eignet sich am besten zum Verfolgen der Kataphorese in lyophilen Solen, zumal da sie ohne weiteres auch bei größeren Elektrolytkonzentrationen anwendbar bleibt. Sie gleicht der Versuchsanordnung von *Coehn* (vgl. S. 332), nur daß umkehrbare Elektroden (etwa Zink in $ZnSO_4$-Lösungen) in die beiden Schenkel des U-Rohres tauchen. Die gebogenen Flüssigkeitsrohre, die die Zuführungen bilden, werden selbst wie die Schenkel des U-Rohres oberhalb der Hähne mit reinem Wasser gefüllt. Ein mit einem Hahn versehenes Verbindungsrohr gestattet den Ausgleich der Flüssigkeitshöhe.

An Lösungen ausgesprochener Kolloidelektrolyte, der Seifen, haben *McBain* und seine Mitarbeiter[2]) die Leitfähigkeit gründlich untersucht

[1]) Biochem. Zeitschr. **16**, 84 (1909).

[2]) *Mc Bain* u. Frl. *Taylor*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 321 (1910); Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 179 (1911); *Bowden*, Journ. Chem. Soc. **99**, 191

und weitgehend aufgeklärt. Es ist wahrscheinlich, daß die dort gefundenen Verhältnisse vorbildlich für viele, wenn nicht für alle elektrolytisch dissoziierten hydrophilen Sole sind; sie werden deswegen ausführlicher besprochen.

Seifenlösungen zeigen eine starke Leitfähigkeit, die sich durchaus scharf und umkehrbar bei Veränderungen der Konzentration und Temperatur einstellt, wenn man mit geeigneten Vorsichtsmaßregeln arbeitet, am besten in Silbergefäßen, um von Störungen durch das Alkali des Glases frei zu sein. In Tab. 151 sind die spezifischen und molaren Leitfähigkeiten λ und Λ von *Na*-Palmitatlösungen verschiedener Konzentration angegeben, in Fig. 119 die molaren Leitfähigkeiten Λ der Lösungen fettsaurer Kaliumsalze von niederen Fettsäuren ansteigend bis zu hohen hinauf bei 90°; und zwar sind den Λ-Werten als Ordinaten die molaren Konzentrationen als Abszissen zugeordnet. Kurve 1 bezieht sich auf *K*-Azetat, 2 auf *K*-Capronat (C_6), 3 auf *K*-Caprinat (C_{10}), 4 auf *K*-Laurinat (C_{12}), 5 auf *K*-Myristat (C_{14}), 6 auf *K*-Palmitat (C_{16}) und 7 auf *K*-Stearat (C_{18}).

Tabelle 151.
Leitfähigkeit und Hydrolyse von *Na*-Palmitatlösungen.
t = 90°.

c (Mol Seife auf 1000 g H_2O)	λ	Λ	Hydrolysengrad in %
0,01	0,001319	137,0	6,6
0,05	0,004210	88,61	2,22
0,1	0,007723	82,51	1,28
0,2	0,01499	82,38	—
0,2996	—	—	0,50
0,347	0,02657	87,04	—
0,5	0,03748	89,48	0,37
0,75	0,05210	87,48	0,30
1,0	0,06263	84,66	0,20
1,5	0,08436	84,50	—

Man sieht aus der Fig. 119, wie sich ausgesprochen von der Laurinsäure an die Λ-c-Kurve gegenüber den Kurven der niederen Fettsäuren ändert:

(1911); *Mc Bain*, Frl. *Cornish* u. *Bowden*, ebendort **101**, 2042 (1912); *Mc Bain*, Kolloidzeitschr. **12**, 256 (1913); *Bunbury* u. *H. E. Martin*, Journ. Chem. Soc. **105**, 417 (1914); *Mc Bain* u. *H. E. Martin*, ebendort **105**, 957 (1914); Frl. *Laing*, ebendort **113**, 435 (1918); *Mc Bain* u. *Bolam*, ebendort **113**, 825 (1918); *Mc Bain*, Frl. *Laing* u. *Titley*, ebendort **115**, 1279 (1919); *Mc Bain* u. Frl. *Taylor*, ebendort **115**, 1300 (1919); *Salmon*, ebendort **117**, 530 (1920); *Mc Bain* u. *Salmon*, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 426 (1920); Proc. Roy. Soc. London **97**, A, 44 (1920).

Es tritt ein Minimum des Λ auf, dem bei höheren Konzentrationen ein Maximum folgt.

Früher glaubte man vielfach, die große Leitfähigkeit der Seifenlösungen, vielleicht auch die Abweichungen vom regelrechten Verhalten, rührten von einer besonders starken Hydrolyse her. Dies trifft aber nicht zu. Denn wie Tab. 151 erkennen läßt, erreicht der Hydrolysengrad selbst in einer $^1/_{100}$-molaren Lösung bei 90° noch nicht 7%. Die Messungen der Hydrolyse sind durchaus zuverlässig: Die elektrometrische Bestimmung

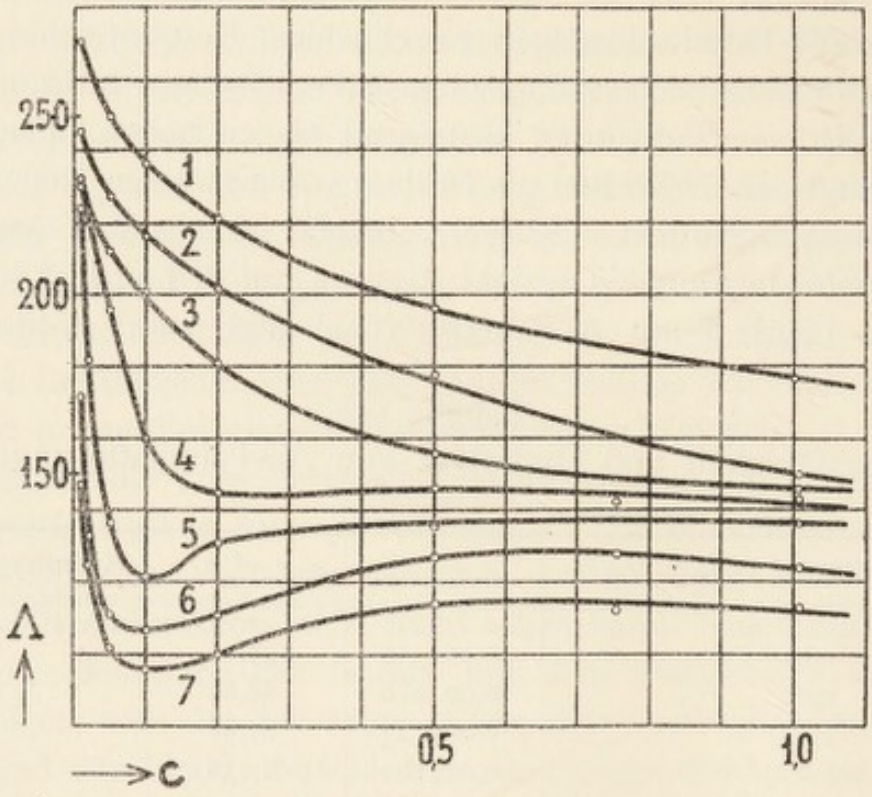


Fig. 119. Λ-c-Kurven der Lösungen fettsaurer Kaliumsalze.

mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode[1]) wurde weitgehend durch eine kinetische[2]) bestätigt, die darauf beruht, daß die katalytische Zersetzung des Nitrosotriazetonamins nach *Francis*[3]) der OH'-Ionenkonzentration proportional ist.

Die an Seifenlösungen beobachteten Erscheinungen lassen sich aber weitgehend miteinander in Einklang bringen, wenn man mit *McBain* annimmt, daß an die Stelle der gewöhnlichen Fettsäureanionen rasch wandernde Micellen als Anionen treten, und zwar namentlich bei den höheren Fettsäuren und bei größeren Konzentrationen. Der negative Bestandteil dieser Micellen soll aus einer großen Zahl von Fettsäureanionen bestehen,

[1]) *Mc Bain* u. *H. E. Martin*, loc. cit., S. 775.
[2]) *Mc Bain* u. *Bolam*, loc. cit., S. 775.
[3]) Journ. Chem. Soc. **101**, 2358 (1912); **103**, 1722 (1913); **107**, 1651 (1915).

an die sich reichlich fettsaures Salz und Wasser angelagert haben; bei der Palmitinsäure, deren Anion man mit P' bezeichnen kann, könnte man den anionischen Anteil einer solchen Micelle durch einen Ausdruck

$$\left[\begin{matrix}(Na\,P)_m \\ (H_2O)^n\end{matrix}\right](P')_r$$

darstellen (vgl. S. 535); den r P'-Ionen entsprechend trägt die Micelle r Ladungen. Die große elektrische Wanderungsgeschwindigkeit eines solchen Kolloidions wäre auch nicht willkürlich angenommen, sondern in Übereinstimmung mit früher erörterten Betrachtungen von *Stokes* und *v. Hevesy* (vgl. S. 539). Das gewöhnliche Palmitation wandert so langsam (Beweglichkeit 20,7 bei 18°), weil das eine Elektron seiner Ladung nicht genügt, um das große Ion auf die Flächendichte zu laden, die im Durchschnitt angestrebt wird. Bei der Micelle dagegen ist das Verhältnis der Zahl der Ladungen zur Größe so, wie es der Regel entspricht, und dies hat die gewöhnliche größere Beweglichkeit von etwa 60 zur Folge.

Der ungewöhnliche Verlauf der Λ-c-Kurve erklärt sich jetzt folgendermaßen: Bei kleinen Konzentrationen hat man (namentlich bei mittleren Säuren, wie etwa der Laurinsäure) wesentlich eine Dissoziation regelmäßiger Art in Alkalikation und Fettsäureanion und die entsprechende Abnahme des Λ mit steigendem c. Bei größeren Konzentrationen bilden sich aber immer reichlicher die schnell wandernden Micellen, so daß die dadurch bedingte Leitfähigkeitszunahme geradezu die durch Verringerung der Dissoziation hervorgerufene Leitfähigkeitsabnahme überwiegen kann. Erst bei noch höheren Konzentrationen gewinnt diese Abnahme wieder die Oberhand, was das Maximum und das erneute Sinken des Λ zur Folge hat.

Mit der Leitfähigkeit vergleicht *McBain* nun das osmotische Verhalten Es ist wiederum ein Vorteil der Seifenlösungen, daß dank ihrer großen molaren Konzentration osmotische Verfahren verwendbar sind wie bei echten Lösungen. Allerdings macht das starke Schäumen und die dadurch bedingte Unmöglichkeit, die Luft genügend vollständig zu entfernen, das Verfahren der Siedepunktsbestimmung unsicher. Auch bei Bestimmung des Dampfdruckes in einem Tensimeter sind diese Schwierigkeiten kaum zu überwinden. Wohl aber gelang dies *McBain* und *Salmon*[1]) nach einem Taupunktsverfahren. Dabei wurden die Temperaturen bestimmt, bei denen sich der Wasserdampf über der Seifenlösung an einer

[1]) *Mc Bain* u. *Salmon*, Proc. Roy. Soc. London **97**, A, 44 (1920); Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 426 (1920); siehe auch *Cummings*, Journ. Chem. Soc. **95**, 1772 (1909).

hochpolierten Silberfläche mit sinkender Temperatur als Tau verdichtete oder bei denen dieser Tau bei steigender Temperatur wieder verschwand, im Vergleich mit den Temperaturen, bei denen dies über reinem Wasser geschah. Die Lösung befand sich in einem Gefäß innerhalb eines streng temperaturkonstanten Thermostaten. In dem Dampfraum über der Lösung hing ein aus hochpoliertem Silber hergestelltes zylindrisches Gefäß, durch das Wasser aus einem anderen Thermostaten durchgepumpt wurde. Um den Taupunkt erkennen zu können, war ein Teil der Silberfläche so benetzbar gemacht worden, daß sich an ihr der Dampf nicht in Tröpfchenform niederschlug. Dies gelang, indem man einfach einen Teil der Silberfläche durch Eintauchen in siedendes Wasser vorbehandelte. Beim Taupunkt ist eine deutliche Grenze zwischen den betaubaren und nicht betaubaren Teilen der Silberfläche sichtbar. Nach diesem Verfahren konnte die Dampfdruckerniedrigung auch bei Temperaturen bestimmt werden, bei denen man die Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt hatte. Ergänzt wurden derartige Messungen durch sorgfältig angestellte Gefrierpunktsbestimmungen.

Das osmotische Verhalten ist nun derart, daß man aus ihm eine viel zu kleine Ionenkonzentration berechnen würde; man könnte also aus ihr mit den gewöhnlichen Beweglichkeiten die beobachtete Leitfähigkeit nicht erklären. Nimmt man aber rasch wandernde Micellen an, so läßt sich das osmotische Verhalten sinngemäß mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen verknüpfen. Während bei *K*-Azetat die Gefrierpunktserniedrigung entsprechend einer weitgehenden Dissoziation fast das Doppelte der gewöhnlichen beträgt — *van 't Hoffs* Faktor i nahezu gleich 2 —, ist dies schon beim kaprylsauren Kalium nur in verdünnter Lösung der Fall. Bei höheren Konzentrationen sinkt die Gefrierpunktserniedrigung stark. Bei laurinsaurem Kalium und erst recht bei den eigentlichen Seifen ist schon bei niedrigen Konzentrationen die Gefrierpunktserniedrigung kleiner, als man sie berechnen würde, unter Annahme des richtigen Molargewichts bei völligem Fehlen einer Dissoziation. Zum gleichen Ergebnis führten die Taupunktsversuche.

Durch einen Vergleich von Leitfähigkeits- und osmotischen Messungen konnte *McBain* angenähert den Gehalt an den verschiedenen Molekülarten in den Seifenlösungen berechnen. Nimmt man an, daß bei den osmotischen Messungen die Wirkung der Micellen, sowohl der nicht dissoziierten wie der Kolloidionen, klein ist gegen die der Moleküle und Ionen, so ergibt die Gefrierpunktserniedrigung die Gesamtkonzentration *a* an Alkalikation + Fettsäureanion + nichtdissoziiertem, nicht kolloidem fettsaurem Salz. Vernachlässigt man bei der Leitfähigkeit die des langsam wandernden Fettsäureanions neben der des schnell wandernden Micellen-

ions — dessen Beweglichkeit *McBain* gleich der des $K^{\cdot}$-Ions setzt —, so ergibt sich ein Dissoziationsgrad, aus dem sich der Gehalt b des mit den Micellen verbundenen Alkalikations berechnet. Zieht man b von a ab, so findet man wesentlich die Konzentration c der kristalloiden Bestandteile der Lösung, mit Ausschluß der Alkalikationen, also die Konzentration Fettsäureanion + nichtdissoziiertes, nichtkolloides Salz. Der Unterschied zwischen c und der Gesamtmenge d an Fettsäure führt zu der als Kolloid vorhandenen Fettsäure (negativ geladene Micellenionen + Micellen des nichtdissoziierten Salzes). Wie sich dissoziierte und undissoziierte Micellen auf das Gesamtkolloid verteilen, läßt sich noch nicht sicher bestimmen; eine gewisse Grenze ist dadurch gegeben, daß die Gesamtzahl an Fettsäuremolekülen, die in der dissoziierten Micelle vorhanden ist, nicht größer sein kann als die Zahl der Alkalikationen. Deren Gehalt wurde noch unmittelbar bestätigt unter Benutzung von Potentialmessungen an Alkaliamalgamen[1]). *McBain*[2]) schließt so die verschiedenen Bestandteile der Lösungen fettsaurer Salze in Grenzen ein, wodurch man jedenfalls ein angenähertes Bild der Zusammensetzung dieser Lösungen erhält. In Tab. 152 stehen neben den Angaben für ölsaures Kalium, einer wahren

Tabelle 152.
Zusammensetzung der Lösungen fettsaurer Salze bei 0—18°.

c (Mol auf 1000 g H_2O)	Neutrales Kolloid $\boxed{(KF)_m (H_2O)_n}$	Kolloidion $\boxed{(KF)_m (H_2O)_n}(F')_r$	Undissoziiertes, nichtkolloides Salz KF	Fettsäureanion F'	Alkalikation $K^{\cdot}$
		Lösung des laurinsauren Kaliums.			
0,1	0,01—0,04	0,03—0,00	0,06—0,03	0,00—0,03	0,03
0,2	0,06—0,13	0,07—0,00	0,07—0,01	0,00—0,07	0,07
0,4	0,24—0,26	0,14—0,11	0,03—0,00	0,00—0,03	0,14
0,5	0,30—0,32	0,18—0,16	0,02—0,00	0,00—0,02	0,18
0,6	0,36—0,39	0,21—0,18	0,03—0,00	0,00—0,03	0,21
1,0	0,60—0,64	0,36—0,32	0,04—0,00	0,00—0,04	0,36
2,0	1,21—1,34	0,66—0,53	0,13—0,07	0,00—0,06	0,66
		Lösung des ölsauren Kaliums.			
0,1	0,05—0,08	0,02—0,00	0,02—0,00	0,00—0,02	0,02
0,2	0,14—0,15	0,05—0,04	0,01—0,00	0,00—0,01	0,05
0,4	0,28—0,29	0,11	0,00	0,00	0,11
0,5	0,35—0,36	0,14	0,00	0,00	0,14
0,6	0,41—0,43	0,17—0,16	0,01—0,00	0,00—0,01	0,17

[1]) *Salmon*, Journ. Chem. Soc. **117**, 530 (1920).
[2]) *Mc Bain*, Frl. *Laing* u. *Titley*, loc. cit., S. 775.

Seife, auch die für laurinsaures Kalium, bei dem die Anwesenheit kolloid gelöster Moleküle deutlich zu werden beginnt.

Die Abhängigkeit der osmotischen Wirkungen von der Temperatur ist derart, daß man bei niederer Temperatur weit größere Kolloidkonzentrationen und eine höhere Hydratation annehmen muß als bei höherer. Hieraus erklärt sich der starke Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit, den die Seifenlösungen zeigen.

Die hydrolytisch in den Seifenlösungen abgespaltene Fettsäure ist in den höheren Gliedern so schwer löslich, daß sie sicher als zweite Phase suspendiert bleibt, aber wohl nicht in reinem Zustande für sich allein, sondern mit den kolloiden Seifenmicellen vereint. Denn es scheiden sich aus Seifenlösungen feste Phasen aus, die als Gemische oder Adsorptionsverbindungen von Fettsäure und fettsaurem Salz anzusehen sind[1]).

Wie schon bemerkt, wird man voraussichtlich eine Betrachtungsweise wie hier bei den Seifenlösungen auf viele andere hydrophile Lösungen anwenden können, namentlich auf Lösungen von Farbstoffen, Eiweißstoffen, Gelatine u. a. m. Auch dort begegnet man hohen Leitfähigkeiten, die sich gesetzmäßig und vielfach umkehrbar mit den Konzentrationen an Kolloid und zugesetztem Fremdelektrolyten ändern. Wieweit man mit Verhältnissen rechnen darf, die mehr denen in elektrolytischen echten Lösungen entsprechen, wieweit man rasch wandernde Kolloidionen zu berücksichtigen hat, muß von Fall zu Fall geprüft werden. Bei den Lösungen des cetylsulfonsauren Natriums $C_{16}H_{33}SO_3Na$, einem Stoff, dessen Lösungen ja weitgehend denen der Seifen ähneln, hat *Reychler*[2]) auch eine Ähnlichkeit im Verhalten der Leitfähigkeit und anderer Eigenschaften mit dem von Seifenlösungen festgestellt.

Sehr mannigfaltig liegen die Verhältnisse bei den Eiweißstoffen. Daß auch hier große, rasch wandernde Kolloidionen auftreten können, geht aus Versuchen von *Hardy*[3]) hervor, nach denen in stark getrübten Lösungen von Globulinazetat die wandernden Globulinteilchen eine Geschwindigkeit von etwa $2-3 \cdot 10^{-4}$ cm hatten. Diese Geschwindigkeit wurde nach einem Verfahren von *Whetham*[4]) gemessen.

Einen Fall, den man nach den Untersuchungen von *Laqueur* und

---

[1]) *Donnan* u. *J. S. White*, Journ. Chem. Soc. **99**, 1668 (1911).

[2]) Kolloidzeitschr. **12**, 279 u. folg. (1913); Bull. soc. chim. d. Belg. **27**, 110, 113 (1913).

[3]) Journ. of Physiol. **33**, 291 (1905).

[4]) Trans. Roy. Soc. London **184**, 337 (1893).

Sackur[1]), *Brailsford Robertson*[2]) und *Pauli*[3]) als weitgehend aufgeklärt hätte ansehen können, ist der der Kaseinsalzlösungen. Kasein ist in Wasser sehr schwer löslich; mit Kasein geschütteltes Wasser, durch ein Filter gegossen, reagiert neutral. Dennoch läßt sich sein saurer Charakter daran erkennen, daß Kaseinkörner auf feuchtem blauem Lackmuspapier rote Flecken geben. In wäßrigen Alkalilösungen löst es sich auf, und diese Lösungen sind verhältnismäßig klar bei einem großen Gehalt an Alkali, während sie bei Säurezusatz trüber werden.

Die obengenannten Forscher glaubten auf diese Lösungen die für die Leitfähigkeit in gewöhnlichen Elektrolytlösungen aufgestellten Gesetze anwenden zu dürfen, und *Pauli* schloß aus derartigen Messungen, daß man das Verhalten dieser Lösungen durchaus unter Annahme einfacher dreiwertiger Kaseinionen und solcher, die noch ein weiteres Kaseinmolekül gebunden hatten, erklären könnte. Diese Schlüsse scheinen aber nach Erfahrungen von *Mandoki* und *Polanyi*[4]) bedenklich: Sie fanden, daß derartige Lösungen zwar nicht durch Pergament dialysieren, wohl aber durch Fischblase Stoffe hindurchtreten lassen, die die Leitfähigkeit in der Außenflüssigkeit stark erhöhen. Es handelt sich nicht einfach um Kaseinsalz, das durchdiffundiert, denn die auf die gleiche Stickstoffmenge berechnete Leitfähigkeit ist in der Außenlösung um ein Mehrfaches größer als in der Innenlösung. *Mandoki* und *Polanyi* nehmen an, daß es sich um Zersetzungsprodukte des Kaseins handelt, das ihres Erachtens wie viele Eiweißstoffe gegen Alkali recht unbeständig ist; das lange Schütteln mit dem Alkali zur Herstellung der Lösungen genüge, um es erheblich zu zersetzen. Die beobachtete Leitfähigkeit erlaube daher keinen Schluß auf das Kasein selbst, da sie zum größten Teil von den Spaltungsprodukten herrühre.

Mit ähnlichen Schwierigkeiten möchte ich grundsätzlich auch bei anderen Eiweißstoffen rechnen. Es können deshalb die auf Grund der Leitfähigkeit und der Bestimmung von Ionenkonzentrationen erzielten Ergebnisse noch nicht als allgemein gesichert gelten.

---

[1]) *Sackur*, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 672 (1902); *Laqueur* u. *Sackur*, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 193 (1903).

[2]) Journ. Phys. Chem. **11**, 542 (1907); **12**, 473 (1908); **13**, 469 (1909); **14**, 528, 601 (1910); **15**, 178 (1911); Journ. biolog. Chem. **2**, 317 (1907); **5**, 147 (1908); *Brailsford Robertson* u. *C. L. A. Schmidt*, ebendort **5**, 31 (1908); *Brailsford Robertson* u. *Burnett*, ebendort **6**, 105 (1909); *Brailsford Robertson*, Die physikalische Chemie der Proteine. Dresden 1912. S. 150 u. folg.

[3]) *Pauli*, Biochem. Zeitschr. **70**, 489 (1915); *Pauli* u. *Matula*, ebendort **99**, 219 (1919); *Pauli*, Kolloidchemie d. Eiweißkörper. Dresden 1920. S. 81 u. folg.

[4]) Biochem. Zeitschr. **104**, 254 (1920).

Bei der Anwesenheit so vieler verhältnismäßig kleiner Micellen, wie sie in den hydrophilen Solen anzunehmen sind, ist die Unterscheidung zwischen elektrolytischer und kataphoretischer Wanderung künstlich. Man ist aber versucht, von Kataphorese zu sprechen, wenn die Sole möglichst elektrolytfrei und die Micellen als ziemlich groß anzusehen sind. Auch bei hydrophilen Solen findet man die Micellen meist negativ gegen Wasser geladen, so in den Solen der Kieselsäure[1]), des (möglichst elektrolytfreien) Albumins[2]), der Stärke[3]) u. a. m; ein sehr reines Stärkesol, das merklich nur Amylose, nicht das negativ aufgeladene Amylopektin (vgl. S. 873) enthält, zeigt so gut wie keine Kataphorese. Bei den Solen der Eiweißstoffe, der Gelatine u. a. macht sich der Umstand geltend, daß die Stoffe ausgesprochen amphoter sind; die Kataphorese erweist sich als sehr empfindlich gegen kleine $H^{\cdot}$- oder OH'-Konzentrationen, und man kann durch ihre Veränderung so leicht eine Umladung der Micellen erreichen, wie dies für die Micellen hydrophober Sole nicht bekannt ist.

Der isoelektrische Punkt von Eiweißsolen.

Die eben berührte amphotere Natur der Eiweißstoffe, der Gelatine u. a. führt zu einem Verhalten ihrer Sole unter dem Einfluß des elektrischen Stroms, das auch ohne genauere Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Kolloidionen und ihrer Konzentration gut und auffallend gekennzeichnet ist. Dabei sind die Veränderungen, die man in der Lösung vornimmt, so gering, die Eingriffe so milde, daß die eben (vgl. S. 781) geäußerten Bedenken über etwaige gröbere chemische Veränderungen des Eiweißmoleküls zurücktreten dürfen. In einem möglichst reinen Eiweißsol sind von vornherein Kolloidionen nicht in größerer Menge vorhanden; sie bilden sich, wenn man namentlich Säuren oder Alkalien zusetzt, und zwar hat man bei überschüssigem $H^{\cdot}$-Ion bevorzugt Eiweißkationen, bei überschüssigem OH'-Ion bevorzugt Eiweißanionen. Es besteht eine mittlere $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ionkonzentration, in der Eiweißkationen und -anionen in gleicher Zahl vorhanden sind, und zwar entspricht diese Zahl einer Minimumkonzentration an Eiweißionen überhaupt. Diese ausgezeichnete Minimumkonzentration nennt *L. Michaelis*[4]), der diese Erscheinungen weitgehend aufgeklärt

---

[1]) *Whitney* u. *Blake*, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1374 u. 1380 (1904).

[2]) *Pauli* u. *Handovsky*, Biochem. Zeitschr. **18**, 356 (1909) [vgl. auch *Pauli*, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 531 (1906)]; *L. Michaelis*, Biochem. Zeitschr. **19**, 181 (1909).

[3]) *Samec* u. *v. Hoefft*, Kolloidchem. Beihefte **5**, 192 u. folg. (1913).

[4]) *L. Michaelis* u. *Mostynski*, Biochem. Zeitschr. **24**, 79 (1910); *L. Michaelis* u. *Rona*, ebendort **27**, 38 (1910); **28**, 193 (1910); *L. Michaelis* u. *H. Davidsohn*,

hat, den isoelektrischen Punkt des betreffenden Eiweißstoffes. Man kann ihn mit Hilfe der elektrischen Überführung des Eiweißes in Lösungen von abgestufter H'- und OH'-Ionenkonzentration — Gemische von Essigsäure und Natriumazetat — bestimmen. Ein mittleres Gefäß enthält das Eiweiß in einer Lösung von gegebener H'-Ionenkonzentration, rechts und links sind Gefäße, die das gleiche Essigsäure- und Natriumazetatgemisch, aber ohne Eiweiß, enthalten; in diese tauchen die umkehrbaren Elektroden. Bilden sich bevorzugt Eiweißkationen, so wandert das Eiweiß zum negativen Pol, zum positiven, wenn bevorzugt Anionen entstehen. Im isoelektrischen Punkt beobachtet man die geringste Wanderung des Eiweißes. Tab. 153 gibt ein Bild von diesem Verhalten.

Tabelle 153.

Kataphorese von natürlichem Serumalbumin vom Rind bei verschiedener H'-Ionenkonzentration[1]).

Gehalt an Albumin etwa 1‰; Gehalt an *Na*-Azetat 0,02 normal.

(Essigsäure) / (*Na*-Azetat)	H'-Ionenkonzentration (gemessen mit Gaskette)	Wanderungsrichtung
6 : 1	$0{,}12 \cdot 10^{-3}$	zur Kathode
4 : 1	$0{,}85 \cdot 10^{-4}$	» »
2 : 1	$0{,}38 \cdot 10^{-4}$	» »
1 : 1	$0{,}20 \cdot 10^{-4}$	anodisch-kathodisch, kathodisch stärker
1 : 2	$0{,}11 \cdot 10^{-4}$	zur Kathode
1 : 2	$0{,}10 \cdot 10^{-4}$	zur Anode
1 : 4	$0{,}49 \cdot 10^{-5}$	» »
1 : 6	$0{,}45 \cdot 10^{-5}$	» »
1 : 8	$0{,}19 \cdot 10^{-5}$	» »

L. Michaelis nimmt nun an, daß zwischen den Eiweißionen und den nichtdissoziierten Eiweißmicellen Gleichgewichte bestehen, ganz wie sie zwischen kleineren Ionen bekannt sind, und die Erfahrungen an den Seifenlösungen lassen diese Annahme als durchaus statthaft erscheinen. Es dissoziiert dann, wenn man das nichtdissoziierte Eiweißmolekül mit $HROH$ bezeichnet, einmal als Säure nach der Gleichung

$$K_a = \frac{(ROH') \cdot (H')}{(HROH)}, \qquad (1)$$

ebendort **30**, 143 (1910); **33**, 456 (1911); *L. Michaelis*, ebendort **33**, 182 (1911); **47**, 250 (1912); *Nernst*-Festschrift, S. 308 (1912). Über die Theorie der isoelektrischen Punkte siehe auch *Sörensen*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **103**, 192 u. folg. (1918).

[1]) *L. Michaelis* u. *H. Davidsohn*, Biochem. Zeitschr. **33**, 456 (1911).

dann als Base nach der Gleichung

$$K_b = \frac{(HR^{\cdot})(OH')}{(HROH)}. \qquad (2)$$

Hier sind K_a und K_b die Stärke der Säure und der Base. Die Umklammerungen sollen Konzentrationen bedeuten. Nach der Theorie der amphoteren Elektrolyte[1]) gilt, wie sich aus Gleichung (1) und (2) leicht ableiten läßt, für diejenige Säurekonzentration, in der die Konzentration der Eiweißkationen gleich der der -anionen ist, bei der man sich also im isoelektrischen Punkt befindet, für die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration y die Gleichung

$$y = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} \cdot K_w}, \qquad (3)$$

wo K_w das Ionenprodukt des Wassers ist.

Aus Gleichung (3) läßt sich $\frac{K_a}{K_b}$, das Verhältnis der Säuren- und Basenstärke des Eiweißes, ableiten. Die so gefundenen Werte stimmen durchaus mit dem sonstigen Verhalten der betreffenden Eiweißstoffe überein. Kasein hat z. B. ein deutlich saures Gepräge: Die in Wasser so gut wie unlöslichen Kaseinkörnchen röten sich, wie erwähnt (vgl. S. 781), mit feuchtem Lackmuspapier. Dem entspricht ein ziemlich großer Wert von $y = 2 \cdot 10^{-5}$, woraus sich $\frac{K_a}{K_b} = 5 \cdot 10^{-4}$ ergeben würde. Bezüglich einiger weiterer isoelektrischer Punkte von Eiweißstoffen vgl. S. 787.

Nun ist allerdings, wie aus späteren Betrachtungen (vgl. S. 836) hervorgeht, noch fraglich, ob sich dieses Verhalten der Eiweißstoffe auch eindeutig in der Weise erklären läßt, wie hier angenommen wurde. Die Auffassung setzt voraus, daß der isoelektrische Punkt allein eine Funktion der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionenkonzentration, unabhängig von anderen Ionenarten ist, und dies scheint nicht bedingungslos zu gelten[2]). Es macht sich vielmehr ein Einfluß anderer Ionen bemerkbar, wie man ihm ähnlich am ausgesprochensten bei der Flockung hydrophober Sole begegnet.

Stellt man dieses Bedenken vorerst beiseite, so ist unverkennbar, daß der isoelektrische Punkt auch für andere Eigenschaften der Eiweißsole ein ausgezeichneter Punkt ist. Wie schon erwähnt (vgl. S. 747), bedingt

---

[1]) *Bredig*, Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 33 (1899); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4140 (1904): *Winkelblech* Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 546 (1901); siehe namentlich *Lundén*, Affinitätsmessungen der schwachen Säuren und Basen. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge **14** (1908), S. 49 u. folg.

[2]) *L. Michaelis* u. *Rona*, Biochem. Zeitschr. **94**, 225 (1919).

die Entstehung der Eiweißionen bei Zusatz von Säure oder Alkali eine starke Zunahme der Zähigkeit. Demgemäß muß sie im isoelektrischen Punkt ein Minimum haben, da dort ein Minimum der Eiweißionenkonzentration liegt. Dies ist der Fall[1]). Ebenso zeigt die optische Drehung ein Minimum, da die Eiweißionen stärker drehen als die nichtdissoziierten Eiweißmicellen[2]). Auch bei dem *Donnanschen* Membrangleichgewicht macht sich der isoelektrische Punkt geltend. *Rona* und *György*[3]) dialysierten Serum, dessen H'-Ionenkonzentration durch Zusatz von Essigsäure verändert wurde, gegen reines Wasser und bestimmten nach längerer Dialyse den H'- und Cl'-Ionengehalt des Serums. Es ergab sich, daß oberhalb einer H'-Ionenkonzentration von $1{,}5 \cdot 10^{-5}$, also wenn man es mit zunehmend mehr Eiweißkationen zu tun hat, die Cl'-Ionenkonzentration in der Innenflüssigkeit größer ist als in der Außenflüssigkeit; unterhalb $1{,}5 \cdot 10^{-5}$, beim Überwiegen der Eiweißanionen, war umgekehrt in der Innenflüssigkeit weniger Cl'-Ion als außerhalb. Im Gebiet von 10^{-5} bis 10^{-6} liegen die isoelektrischen Punkte von Serumalbumin und -globulin. Es ist natürlich durchaus im Einklang mit der *Donnanschen* Theorie, daß kolloide Kationen dem Kation das Eindiffundieren verwehren, kolloide Anionen das Eindiffundieren von Anionen. Der Zusammenhang zwischen dem isoelektrischen Punkt und den Beständigkeitsbedingungen der Eiweißsole wird später näher zu erörtern sein (vgl. S. 786)[4]).

Die Beständigkeit lyophiler Sole. Das Aussalzen.

Bei der Beständigkeit lyophiler Sole durchkreuzen sich in einer oft schwer zu durchschauenden Weise Einflüsse, wie man sie von den wahren Lösungen her kennt, und solche, denen man bei den hydrophoben Solen begegnet.

Die hydrophilen Sole sind auch so verschieden, daß es zurzeit schwer ist, etwas Allgemeines über die Beständigkeitsbedingungen zu sagen. Dies

[1]) *Pauli* u. *Matula*, Kolloidzeitshr. **12**, 222 (1913). Es verdient bemerkt zu werden, daß auch bei hydrophilen Solen nichtamphoterer Stoffe, z. B. bei Seifenlösungen, die Zähigkeit unweit des Neutralpunktes durch ein Minimum geht [siehe *A. Mayer, Schaeffer* u. *Terroine*, Compt. rend. **146**, 484 (1908) u. *Farrow*, Journ. Chem. Soc. **101**, 347 (1912)].

[2]) *Pauli* u. *Samec*, Biochem. Zeitschr. **59**, 470 (1914).

[3]) Biochem. Zeitschr. **56**, 431 (1913).

[4]) Bei manchen amphoteren Stoffen erniedrigen die Salze die Oberflächenspannung stark, während die neutralen Micellen nur wenig kapillaraktiv sind, so beim Kasein [vgl. *Berczeller*, Biochem. Zeitschr. **53**, 232 (1913)], eine merkwürdige Abweichung vom regelrechten Verhalten, nach dem die Salze weniger kapillaraktiv sind als die Säuren oder Basen.

muß im einzelnen dem besonderen Teil vorbehalten bleiben. Im folgenden seien nur einige auffallende und ausgeprägte Vorgänge besprochen, bei denen namentlich ausgesprochene Unterschiede gegenüber den hydrophoben Solen vorhanden sind.

Mit einem Absetzen der Micellen infolge eines Sedimentationsgleichgewichtes wie bei den *Perrinschen* Versuchen mit Gummiguttsolen (vgl. S. 469) braucht man allerdings wohl nie zu rechnen. Bei einer großen Zahl von Fällen darf man bei hydrophilen Solen Molargewichte bis zu einigen 100 000 annehmen. Bei einem von 50 000, einer Dichte von wenig über 1 und Zimmertemperatur würde noch in einer Höhe von 10 m die Konzentration des Sols nur um $^1/_{10}$ abgenommen haben. Berücksichtigt man, daß der Dichteunterschied zwischen Micelle und intermicellarer Flüssigkeit meist gering, der Dispersionsgrad groß ist, so wird die Fallgeschwindigkeit klein sein. Offenbar braucht man also mit einer Beeinflussung der Beständigkeit der lyophilen Sole durch die Schwere praktisch nicht zu rechnen.

Der auffallende Unterschied zwischen hydrophilen und hydrophoben Solen ist der oft erwähnte Unterschied der Beständigkeit gegenüber Elektrolyten, der ja wesentlich die Ursache ist, daß man die Gruppen voneinander scheidet. Wenn man sieht, wie man zu den Solen der Kieselsäure, der Eiweißstoffe, der Gelatine, der Stärke u. a. Säuren und Alkalien, Alkali- und Erdalkalisalzlösungen in recht erheblicher Konzentration zusetzen kann, ohne die Beständigkeit der Sole äußerlich merklich zu verändern, so möchte man zunächst an einen ganz grundsätzlichen Unterschied glauben. Bei näherem Betrachten verwischt sich aber dieser Eindruck, und es kommen unverkennbare Ähnlichkeiten mit dem Verhalten hydrophober Sole zutage. Dies gilt nicht bloß für Sole wie die des Schwefels u. a., bei denen man schwanken kann, welcher Gruppe man sie eigentlich zuzählen soll. Auch bei unbestreitbar hydrophilen Solen treten derartige Ähnlichkeiten hervor.

So fand *L. Michaelis*[1]), daß bei den Solen amphoterer Stoffe, wie der Eiweißstoffe u. a., im isoelektrischen Punkte — wie er sich auf Grund der elektrischen Überführung ergab — ein Minimum der Beständigkeit herrscht, ähnlich wie dies für hydrophobe Sole gilt. Versetzt man also Eiweißsole mit Elektrolytgemischen von abgestufter $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration, so beobachtet man bei vielen Eiweißstoffen die stärkste Ausfällung, wenn die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration dem isoelektrischen Punkte entspricht. Die nachfolgende Tabelle zeigt, wie gut die Übereinstimmung ist. Die Bestimmung des Fällungsoptimums ist ein zweites Verfahren, um den isoelektrischen Punkt festzustellen.

[1]) Loc. cit., S. 782.

Tabelle 154.
Fällungsoptimum und isoelektrischer Punkt von Eiweißstoffen.

Eiweißstoff	Isoelektrischer Punkt bestimmt durch Kataphorese	als Fällungsoptimum
Natürliches Serumalbumin[1]	$2 \cdot 10^{-5}$	—
Denaturiertes Serumalbumin[2]	etwa $4 \cdot 10^{-6}$	$3{,}8 \cdot 10^{-6}$
Serumglobulin[3]	etwa $4 \cdot 10^{-6}$	$3{,}8 \cdot 10^{-6}$
Kasein[3]	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Oxyhämoglobin[4]	$1{,}8 \cdot 10^{-7}$	—
Trypsin (Pankreasnukleoproteid)[5]	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Gelatine[6]	$2 \cdot 10^{-5}$	—

Es ist aber fraglich, wieweit man diese Erscheinung in derselben Weise erklären darf wie bei den hydrophoben Solen, daß nämlich die entladenen Teilchen gut aneinander haften können (vgl. S. 570); denn es zeigt sich, daß dies Verhalten nicht allgemein ist. Natürliches (nicht denaturiertes) Serumalbumin und Hämoglobin ergeben auf Grund der elektrischen Überführung einen isoelektrischen Punkt (vgl. Tab. 154). Sie werden aber in diesem nicht ausgeflockt. Wollte man dies damit erklären, daß die Teilchen besonders klein sind, so ist nicht einzusehen, weshalb nicht schließlich doch hinreichend große Teilchen entstehen sollten, wenn die Micellen beim Aufeinandertreffen aneinander haften bleiben. Man wird deshalb noch mit der anderen Erklärungsmöglichkeit rechnen, daß das im isoelektrischen Punkte in größter Konzentration vorhandene, nicht dissoziierte Eiweiß besonders schwer löslich ist und sich deshalb ausscheidet. Es ist bekannt, wie die weniger dissoziierten Säuren und Basen meist schwerer löslich sind als die stark dissoziierten Salze. Schlagend beweist diesen Zusammenhang ein Versuch von *L. Michaelis* und *H. Davidsohn*[7]), nach dem die amphotere Paraamidobenzoesäure im isoelektrischen Punkt auch glatt und reichlich auskristallisiert, während sie bei Überschuß von H'- und OH'-Ion in Lösung bleibt, weil eben die freie Säure schwerer löslich ist als ihre Salze.

Nun spricht in der Tat viel dafür, daß man die Abscheidung der dispersen Phase lyophiler Sole als Ausscheidung eines schwer löslichen Stoffes

[1]) *L. Michaelis* u. *H. Davidsohn*, Biochem. Zeitschr. **33**, 456 (1911).
[2]) *L. Michaelis* u. *Rona*, Biochem. Zeitschr. **27**, 38 (1910).
[3]) *Rona* u. *L. Michaelis*, ebendort **28**, 193 (1910).
[4]) *L. Michaelis* u. *Takahashi*, ebendort **29**, 439 (1910).
[5]) *L. Michaelis* u. *H. Davidsohn*, ebendort **30**, 481 (1911).
[6]) *L. Michaelis*, *Nernst*-Festschrift, S. 318 (1912).
[7]) Biochem. Zeitschr. **30**, 143 (1910).

ansehen darf, für dessen Löslichkeit dann weitgehend die Forderungen der *Gibbsschen* Phasenregel gelten. Dies ist z. B. bei dem Aussalzen der Eiweißstoffe, der Gelatine und anderer ähnlich kolloid gelöster Stoffe der Fall[1]). Sie scheiden sich bei großen Alkalisalzkonzentrationen (mehrfach molar) als zweite Phase meist in amorph-flockiger Form aus; in vereinzelten Fällen, in denen der kolloid gelöste Stoff in hohem Maße als chemisch einheitlicher Stoff angesehen werden darf, auch in kristallinischer Form. Der Vorgang ist umkehrbar; durch Verdünnen der Lösung läßt sich das Abgeschiedene wieder in Lösung bringen.

Sörensen[2]) hat eingehend die Ausscheidung des Eieralbumins in kristallinischer Form in Ammonsulfatlösung untersucht. Handelt es sich um eine wahre Löslichkeit, so sollte unabhängig vom Anfangsgehalt des Sols an Eiweiß nach der Ausfällung die Lösung den gleichen Eiweißgehalt haben, vorausgesetzt, daß die Zusammensetzung der Lösung auch bezüglich des Ammonsulfats die gleiche ist. Dies war merklich der Fall: Der Gehalt des untersuchten Sols lag am Anfang zwischen 2,350 und 14,140 g wasserhaltigen Eiweißes auf 100 g Wasser in der Lösung, während die mit dem ausgeschiedenen Eiweiß im Gleichgewicht stehenden Lösungen nach 16 Tagen zwischen 0,597 und 0,768 g wasserhaltigen Eiweißes auf 100 g Wasser enthielten. Da das sich ausscheidende Eiweiß viel Wasser mitnimmt — auf 1 g wasserfreies Eiweiß 0,22 g Wasser —, so mußte sorglich darauf geachtet werden, daß sich dadurch nicht der Ammonsulfatgehalt der Gleichgewichtslösung ändert; d. h. der Ammonsulfatgehalt der Lösung mußte von vornherein so gewählt sein, daß er in der Gleichgewichtslösung der gleiche bleibt, wenn die jeweilige Menge Wasser der Lösung durch das Eiweiß entzogen wurde. Abweichende Ergebnisse, die z. B. Frl. *Chick* und *C. J. Martin*[3]) bei der Ausscheidung von amorphem Ovalbumin aus Ammonsulfatlösung beobachtet hatten — reichlichere Ausscheidung in der ursprünglich an Eiweiß konzentrierteren Lösung — erklärt *Sörensen* eben damit, daß der Ammonsulfatgehalt in der Gleichgewichtslösung nicht gleich groß war, vielmehr größer in der Lösung, in der sich mehr Albumin ausgeschieden hatte, und einem größeren Ammonsulfatgehalt entspricht eine kleinere Löslichkeit.

---

[1]) Diese Auffassung wurde zuerst namentlich von *Spiro* [Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 300 (1903)] und *Galeotti* [Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 461 (1905); **48**, 473 (1906); *Guerrini*, ebendort **47**, 287 (1906); *Scaffidi*, ebendort **55**, 42 (1907)] vertreten.

[2]) *Sörensen* u. Frl. *Höyrup*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **103**, 211, 267 (1918).

[3]) Biochem. Journ. **7**, 380 (1913).

Allerdings stimmen, wie schon aus den angegebenen Zahlen hervorgeht, die Gesetzmäßigkeiten durchaus nicht so scharf, wie man dies für die Phasengleichgewichte bei wahrhaft gelösten Stoffen gewohnt ist. Ja, es treten Erscheinungen auf, wie man sie von der Koagulation hydrophober Sole her kennt. So macht nach Versuchen von *Höber* und *Gordon*[1]) die Geschwindigkeit des Vermischens von Eiweißsol und Salzlösung etwas aus. Bei raschem Zusatz fällt mehr aus als bei langsamerem; wenn man z. B. 5 ccm einer 75%igen Ammoniumsulfatlösung sofort zu 5 ccm eines Hühnereiweißsoles zumischt, so enthält ein bestimmtes Volumen des Filtrates 0,17 g Eiweiß; wird im Verlaufe von 24 bzw. 48 Stunden zugemischt, so fand sich im Filtrat mehr Eiweiß, nämlich 0,214 bzw. 0,237 g. Ähnlich verhielt sich ein Gelatinesol. Das, was sich ausscheidet, ist eben kein im Gleichgewicht befindlicher, eindeutig gekennzeichneter, kristallinischer Stoff, sondern bestenfalls feinkristallinische Flocken, die nicht ohne weiteres einem Gleichgewicht entsprechen und sich daher je nach den Fällungsbedingungen verschieden rasch und reichlich absetzen.

Überhaupt machen sich Umstände, die das Einstellen des Gleichgewichts beeinträchtigen, in einem Umfange und einem Maße geltend, wie es bei echten Lösungen nicht die Regel ist. Einmal stellen sich die Gleichgewichte vielfach sehr langsam ein, man hat auch nach einer Versuchsdauer von 16 Tagen noch keine Gewähr, daß der Endzustand erreicht ist. Die Wartezeiten länger auszudehnen, ist anderseits bedenklich, da die fraglichen Stoffe, namentlich die Eiweißstoffe, so reaktionsfähig sind, daß man mit einer merkbaren Änderung durch Hydrolyse oder eine Bakterieneinwirkung rechnen muß. Vor allem ist es wieder die $H^{\cdot}$- und OH'-Ionenkonzentration, die einschneidend die Versuchsbedingungen verändern kann. So fanden *Sörensen* und Frl. *Höyrup*[2]), daß die Ausscheidungsgeschwindigkeit des Eieralbumins aus Ammonsulfatlösung stark von der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionenkonzentration abhängt. Bei einer gewissen $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration — die ihrerseits mit der Ammonsulfatkonzentration verknüpft ist — hat man eine Optimalgeschwindigkeit, die sowohl mit sinkender wie mit wachsender $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration abnimmt. In schwach saurer Lösung hat der Bodenkörper kein merklich verschiedenes Aussehen von dem Bodenkörper, der sich bei optimaler Geschwindigkeit abscheidet. Aber schon bei wenig stärker sauren Lösungen verliert er sein kristallinisches Gepräge und wird amorph, ein Zeichen, daß er sich gründlich verändert hat. *Sörensen* betont mit Recht, daß allein schon kleine Verunreinigungen des Ammon-

[1]) Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 436 (1904); vgl. S. 740.
[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **103**, 267 (1918).

sulfats mit Schwefelsäure genügen, um das beobachtete Gleichgewicht durchaus zu verschieben. Man muß daher bei diesen Gleichgewichten in lyophilen Solen Verunreinigungen berücksichtigen, mit denen man sonst bei Phasengleichgewichten zu rechnen nicht nötig hat. Bei diesen Vorgängen und Gleichgewichten, die so stark von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration abhängen, wird stets zu fordern sein, daß man diese möglichst streng konstant hält.

Nach diesen Erfahrungen wird man mit dem Schluß, die lyophilen Sole verhielten sich grundsätzlich anders als die wahren Lösungen, vorsichtig sein. Allerdings gibt es anscheinend viele Fälle, wie z. B. beim Aussalzen von Seifenlösungen[1]) (vgl. S. 946), bei denen sich infolge von Adsorptionserscheinungen die Ausscheidung der festen Phase ganz anders verhält, als es der Phasenregel entspricht. Und es ist natürlich die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß, wie man bei den hydrophoben Solen in zweiter Linie mit Einflüssen der Hydratation rechnen muß (vgl. S. 585), man hier in zweiter Linie elektrische Einflüsse, Verschiedenheiten in der Größe der ausgesalzenen Micellen u. dgl. zu berücksichtigen hat, die ein Verhalten, wie das von *Höber* und *Gordon* beschriebene (vgl. S. 789) bedingen können.

Die Auffassung des Aussalzens der dispersen Phase hydrophiler Sole als einer Löslichkeitsbeeinflussung wird noch dadurch erhärtet, daß sich die Natur der Salze durchaus in dem Sinne geltend macht, den man von der Löslichkeitsbeeinflussung echt gelöster Stoffe in Wasser kennt[2]). Die lyotrope Folge der Anionen und Kationen tritt ausgeprägt hervor. Man ersieht dies aus der nachfolgenden Tabelle; sie ist Versuchen *Hofmeisters* und seiner Schüler[3]) entnommen, der zuerst diese Beziehungen eingehend untersucht hat. Er bestimmte die untere Grenzkonzentration (Mole i. L.), die bei einem Sol von Hühnereiweiß (das noch das Globulin enthielt) sofort trübte. Der Vorgang ist in neutraler Lösung umkehrbar; beim Verdünnen löst sich das ausgeschiedene Eiweiß wieder auf. Man hat also wieder die Folge

Zitrat > Tartrat > Sulfat > Azetat > Chlorid > Nitrat > Chlorat.

[1]) *Mc Bain* u. Frl. *Taylor*, loc. cit., S. 774.

[2]) Bezüglich der lyotropen Folge bei der Löslichkeitsbeeinflussung siehe namentlich die Versuche *Rothmunds* über die Löslichkeitsbeeinflussung des Phenylthioharnstoffs [Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 401 (1900); ferner *W. Biltz*, ebendort **43**, 41 (1903)] und die *Geffckens* über die Löslichkeitsbeeinflussung schwerlöslicher Gase [ebendort **49**, 257 (1904)].

[3]) *Lewith*, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 1 (1888); *Hofmeister*, ebendort **24**, 247 (1888).

Tabelle 155.

Das Aussalzen von Hühnereiweißsol durch Alkali- und Magnesiumsalze in neutraler Lösung.

t = 30—40°.

	Li	*K*	*Na*	NH_4	*Mg*
Zitrat	—	0,56	0,56	—	—
Tartrat . . .	—	0,75	0,78	—	—
Sulfat	0,78	—	0,80	1,00	1,32
Azetat	—	1,67	1,69	—	—
Chlorid . . .	—	3,52	3,62	—	—
Nitrat	—	—	5,42	—	—
Chlorat . . .	—	—	5,52	—	—

Daß Jodide und Rhodanide in den erreichbaren Konzentrationen nicht trüben, entspricht ihrer Stellung hinter dem Nitrat bzw. Chlorat. Die Kationenfolge prägt sich weniger deutlich aus.

Dies Verhalten gilt für neutrale und schwach alkalische Lösungen. In den letzteren sind die entsprechenden, für die Trübung erforderlichen Salzkonzentrationen höher. In schwach sauren Lösungen kehrt sich die Reihenfolge in der aussalzenden Wirkung bei den Anionen um, wie von *Posternak*[1]) und *Pauli*[2]) zuerst beschrieben wurde. Es wurde schon erwähnt (vgl. S. 789), daß in sauren Eiweißlösungen der Bodenkörper ein anderer geworden ist, denn bei größeren Säurekonzentrationen (etwa 0,3-molar) ist der Vorgang nicht umkehrbar; die ausgesalzenen Flocken werden beim Verdünnen nicht wieder peptisiert. Bei kleineren Säurekonzentrationen fällen die Azetate und Sulfate noch umkehrbar, während z. B. die Rhodanide und Jodide nicht peptisierbare Flocken erzeugen. Um dies Verhalten zu beleuchten, sind in der folgenden Tabelle Versuche *Paulis* mitgeteilt, in denen die unmittelbar nach dem Zusatze der Elektrolytlösung beobachtete Veränderung angegeben ist.

Auch bei der Aussalzung (und Löslichkeitserhöhung) einfacher Aminosäuren, wie des Leuzins u. a., machen sich dieselben Ionenreihen bemerkbar, und sie verschieben sich in ähnlicher Weise, wenn man neutrale Aminosäuren mit sauren vergleicht[3]).

Allerdings bedürfen all diese Untersuchungen über den Einfluß der Natur der Ionen auf das Aussalzen insofern der Nachprüfung, als kaum

---

[1]) Ann. de l'Instit. Pasteur **15**, 85 (1901).

[2]) Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 27 (1904).

[3]) *P. Pfeiffer* u. *Würgler*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 128 (1916).

je streng genug auf konstante $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration beim Vergleich der verschiedenen Salze geachtet worden ist.

Tabelle 156.

Das Aussalzen von Hühnereiweißsolen durch Alkali- und Magnesiumsalze in saurer Lösung[1]).

Salzkonzentration 0,5-normal; *HCl*-Konzentration 0,03-normal.

	Na	*K*	NH_4	*Mg*
SO_4	sehr zarte Trübung	sehr zarte Trübung	opaleszent	opaleszent
Cl	zarte Trübung	» » »	sehr zarte Trübung	sehr zarte Trübung
Br	milchige zarte Trübung	dichte feine Trübung	feine Trübung	zarte Trübung
NO_3	dickmilchig	dickmilchig	dickmilchig	dickmilchig
CNS	dickmilchiger Niederschlag	dickmilchiger Niederschlag	dickmilchiger Niederschlag	dickmilchiger Niederschlag

— Es sei hier abschweifend bemerkt, daß dieser Einfluß der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionenkonzentration auf die lyotrope Reihe auch bei anderen Vorgängen auftritt, die der Kolloidchemie fernstehen. *Höber*[2]) machte auf folgendes aufmerksam: Bei der sauren Esterkatalyse und der sauren Rohrzuckerinversion begünstigen Bromide die Reaktion stärker als Chloride, Sulfate hemmen sie; die Reihe ist also:

$$Br > Cl > SO_4.$$

Bei den Kationen ist nach *Höber* die Folge, in der sie die Geschwindigkeit der Esterkatalyse steigern:

$$Li > Na > K > Rb > Cs.$$

Umgekehrt begünstigen Sulfate und Thiosulfate nach *Spohr*[3]) und *Arrhenius*[4]) die basische Esterverseifung und nach *Koelichen*[5]) die basische Umwandlung von Azeton in Diazetonalkohol, während die erste Reaktion durch Azetate, Chloride, Bromide, Nitrate, Jodide, die letztere durch Chloride und Nitrate in zunehmendem Maße gehemmt wird. Die Folge ist also:

$$SO_4 > S_2O_3 > \text{Acetat} > Cl > Br > NO_3 > J.$$

[1]) *Pauli*, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 47 (1904).

[2]) Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**, 35 (1907); Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 134 (1910).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 194 (1888).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 226 (1889).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 176 (1900).

Was die Kationen betrifft, so fand *Höber* bei der Esterverseifung die Reihe

$$Cs > Rb > K > Li,$$

und zwar hemmt *Cs* die Reaktion am wenigsten, *Li* am meisten. —

Für die Beständigkeit der Eiweißsole und vieler anderer hydrophiler Sole läßt sich aus dem vorgehend geschilderten Verhalten folgern: Der kolloid gelöste Stoff hat eine regelrechte Löslichkeit in Wasser, die durch ein chemisches Gleichgewicht zwischen ihm und den Wassermolekülen bedingt ist. Die Elektrolyte bewirken ein Aussalzen, weil sie, selbst hydratisiert, diese Gleichgewichte verschieben. Man kann nach den bisherigen Erfahrungen noch nicht entscheiden, wieweit es wesentlich auf die Menge Wassermoleküle ankommt, die je nach der Natur der Salzionen der Micelle entzogen oder zugeführt werden, oder auf die Einwirkung der Salze auf das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen polymeren Formen, aus denen flüssiges Wasser besteht. Ebensowenig, wieweit es darauf ankommt, daß die Ionen der Salze in die Micellen ein- oder austreten.

Den Gegensatz zwischen der lyotropen Folge in saurer und alkalischer Lösung könnte man wohl folgendermaßen deuten: Kommt es für die Ausscheidung der Micellen als Bodenkörper darauf an, daß ihnen Wasser entzogen wird, gilt also eine Gleichung

$$\text{kolloid gelöste Micellen} \longrightarrow \text{Bodenkörper} + n H_2O, \qquad (1)$$

so würde SO_4 den Vorgang am stärksten, *CNS* ihn am wenigsten begünstigen; man kann annehmen, daß SO_4 am stärksten, *CNS* am wenigsten wasseranziehend wirkt. Offenbar würde sich die Reihenfolge der Anionen umkehren, wenn sich umgekehrt der Bodenkörper wasserreicher abscheidet und eine Gleichung

$$\text{kolloid gelöste Micellen} + n H_2O \longrightarrow \text{Bodenkörper} \qquad (2)$$

gültig ist. Stark wasserbindende Stoffe würden dann die Abscheidung des Bodenkörpers benachteiligen, wenig wasserbindende ihn begünstigen.

Ganz ähnliche Betrachtungen lassen sich für die eben erwähnten gegensätzlich beeinflußbaren chemischen Reaktionen anstellen. Man weiß zu wenig über das Gleichgewicht zwischen den im Wasser enthaltenen Lösungsmolekülen des reagierenden Stoffes und über die Hydratation der Ionen, als daß man diese Vorstellungen genauer zu entwickeln vermöchte.

Zu ihrer Prüfung wäre es wichtig zu wissen, ob die Micellen der hydrophilen Sole bei Gegenwart der Elektrolyte kleiner oder größer sind als in reinem Wasser. Dies ließe sich wohl durch Diffusionsmessungen bei Ab-

und Anwesenheit der Elektrolyte entscheiden. Nach *Dabrowski*[1]) hat Eieralbumin in Ammonsulfatlösung eine größere Diffusionsgeschwindigkeit als in reinem Wasser. Die Micellen wären demnach kleiner, was im Einklang mit Gleichung (1) stehen würde. Es wäre nach Gleichung (2) zu erwarten, daß, wenn außer dem Ammonsulfat noch $H^{\cdot}$-Ionen vorhanden sind, die Micellen größer wären und langsamer diffundierten.

Schon bei den elektrokratischen Solen ließen sich bei der Koagulation die beiden Fälle unterscheiden, daß sich die disperse Phase entweder in der Form von Flocken absetzte, oder daß das Sol, als Ganzes zähflüssiger werdend, zu einer Gallerte erstarrte, wie beim Al_2O_3-Sol. Nach den bisherigen Erfahrungen hingen beide Vorgänge bei diesen Solen in ganz der gleichen Weise von der Natur und Konzentration der Elektrolyte ab (vgl. S. 577). Es war daher kein Grund vorhanden, sie als wesentlich verschieden anzusehen. Immerhin findet sich ein solches Verhalten wie das des Al_2O_3-Sols nur bei Solen, die den hydrophilen schon näherstehen, bei denen also eine größere Verwandtschaft zwischen Micelle und Dispersionsmittel anzunehmen ist. Demgemäß findet man eine solche Neigung eines Sols, zu einer Gallerte zu erstarren, sich also in ein Gel zu verwandeln, bei den hydrophilen Solen allgemeiner als bei den hydrophoben. Die Sol-Gel-Umwandlung der hydrophilen Sole steht in einer gewissen Beziehung zu dem Vorgang der Aussalzung; aber diese ist sicher nicht so eng, daß man beide Erscheinungen unterschiedslos in der gleichen Weise erklären dürfte. Da die Sol-Gel-Umwandlung zu ihrem Verständnis eine genauere Kenntnis der Natur der Gele voraussetzt, ist es zweckmäßig, sie nicht hier, sondern im Anschluß an das sonstige Verhalten der Gele eingehender zu betrachten (vgl. S. 963).

Die peptisierende Wirkung von Elektrolyten auf die Micellen hydrophiler Sole.

Das Aussalzen tritt bei hohen Elektrolytkonzentrationen ein. Bei niedrigen beobachtet man vielfach umgekehrt eine peptisierende Wirkung der Elektrolyte. Sie ist namentlich bei einigen Eiweißstoffen bzw. bei Eiweißgemischen, den Globulinen, untersucht worden, bei denen sie besonders deutlich zu finden ist. Die Globuline sind in vielen natürlich vorkommenden Eiweißlösungen nur deshalb enthalten, weil die in ihnen vorhandenen Elektrolytkonzentrationen genügen, um sie zu peptisieren. Entfernt man die Elektrolyte der Eiweißlösung durch Dialyse, so scheiden

[1]) Loc. cit., S. 764.

Tabelle 157.

Koagulation und Peptisation eines Globulins durch Elektrolyte.

Konzentration der Globulinlösung 0,016%.

Elektrolyt	Konzentration der Elektrolytlösung in Normalitäten	Grad der Koagulation oder Peptisation	Elektrische Ladung
$NaCl$	0,01	völlige Koagulation	
»	0,02	» »	
»	0,03	nicht ganz vollständige Koagulation	
»	0,04	» » » »	
»	0,045	» » » »	negativ (die koagulierten Teilchen
»	0,05	teilweise Koagulation	» » » »
Na_2SO_4	0,0005	völlige Koagulation	
»	0,001	» »	
»	0,01	» »	
»	0,02	nicht ganz vollständige Koagulation	» » » »
»	0,03	teilweise Koagulation	
»	0,04	fast vollständige Peptisation	» » » »
»	0,05	vollständige Peptisation, klare Lösung	
Na_3-Zitrat	0,0005	teilweise Koagulation	negativ
»	0,001	» »	
»	0,002	fast vollständige Peptisation	
»	0,003	vollständige Peptisation, klare Lösung	
$BaCl_2$	0,001	völlige Koagulation	
»	0,005	nicht ganz vollständige Koagulation	
»	0,01	» » » »	keine Wanderung
»	0,02	teilweise Koagulation	» »
»	0,03	fast vollständige Peptisation	
»	0,05	vollständige Peptisation, klare Lösung	» »
$La(NO_3)_3$	0,001	nicht ganz vollständige Koagulation	positiv
»	0,005	» » » »	
»	0,006	fast vollständige Peptisation	positiv
»	0,01	» » »	
»	0,02	vollständige Peptisation, klare Lösung	

sich die Globuline aus, weil sie in der Nähe ihres isoelektrischen Punktes nur in Lösung bleiben, wenn genügende Mengen peptisierender Elektrolyte anwesend sind.

Frl. *Chick*[1]) hat die peptisierende Wirkung verschiedener Elektrolyte auf das Globulin des Pferdeserums verfolgt. Es ist dabei unverkennbar zweierlei zu unterscheiden: Einmal zeichnen sich hochwertige Anionen und Kationen aus (vgl. Tab. 157), wie Zitration und La'''-Ion; sie laden die Teilchen auf, Zitration negativ, La'''-Ion positiv, wie sich aus der kataphoretischen Wanderung der Micellen ableiten läßt. Das ist offenbar die gleiche aufladende und peptisierende Wirkung stark adsorbierbarer und hochwertiger Ionen, wie sie bei den hydrophoben Solen beschrieben wurde, und wie sie die unregelmäßige Reihe verursacht (vgl. S. 589). Damit steht das ultramikroskopische Bild im Einklang: Man sieht ziemlich gleich große, gleichförmig verteilte Micellen, die mit wachsender Elektrolytkonzentration immer feiner aufgeteilt werden.

Aber daneben ist ein anderer Einfluß zu erkennen. Er tritt bei höheren Konzentrationen der Salze mit wenig wirksamen Ionen zutage, aber auch bei höheren Konzentrationen von solchen mit wirksamen Ionen, wie Zitration oder La'''-Ion. Die unter diesen Bedingungen peptisierten Globulinteilchen wandern nicht im Stromfeld; sie erscheinen ungeladen. Man kann diese Peptisation als neutrale von der elektrischen unterscheiden. Auch das ultramikroskopische Bild ist anders: Man hat eine optisch leere Lösung neben nicht peptisierten gröberen Resten des Globulins, die um so geringer werden, je konzentrierter die Elektrolytlösung ist.

Nimmt man zunächst keine Rücksicht darauf, daß man es mit verschiedenartig bedingten Peptisationen zu tun hat, so fällt wieder auf, daß die Wertigkeit der Anionen für das Peptisieren überhaupt nicht unwichtig ist: Vergleicht man nur Alkalisalze, so ist beim Cl'-Ion die Peptisation nicht erreicht, beim SO_4''-Ion tritt sie bei einer merklich höheren Konzentration ein, als beim Zitration. *Hardy*[2]) erklärt diese Auflösung auf Grund der Bildung einer Verbindung des Eiweißes mit den Salzen, wobei er sowohl Anionen wie Kationen des Salzes an dem Stickstoff der Ammoniumgruppe angelagert annimmt. *Pfeiffer*[3]) hält die Entstehung eines Salzes nach der Gleichung

---

[1]) Biochem. Journ. **7**, 318 (1913).

[2]) Journ. of Physiol. **33**, 251 (1905).

[3]) *P. Pfeiffer* u. *v. Modelski*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **81**, 331 (1912); **85**, 1 (1915); *P. Pfeiffer* u. *Wittka*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **48**, 1289 (1915); *P. Pfeiffer*, ebendort **49**, 1938 (1915); *P. Pfeiffer* u. *Würgler*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **97**, 128 (1916).

$$R\begin{<}{NH_2}{COOH} + NaCl = R\begin{<}{NH_3\,Cl}{COONa} \qquad (1)$$

für wahrscheinlicher. Er und seine Mitarbeiter konnten solche Verbindungen von Eiweiß mit Salzen auch in kristallinischer Form bereiten, und die Löslichkeitssteigerung von einfachen Aminosäuren wie Glykokoll u. a. folgte ganz ähnlichen Regeln wie die der Eiweißstoffe. Dagegen möchte *Schryver*[1]) eher an eine Adsorption des genannten Salzes an den Globulinmicellen denken; diese könnte das Zusammentreten der Micellen unter gleichzeitiger Dehydratation — und als solche betrachtet er die Abscheidung des Globulins in elektrolytarmen Lösungen (vgl. Gleichung (1), S. 793) — verhindern. Ob es bei den Eiweißstoffen auf eine glatte chemische Wechselwirkung nach Gleichung (1) allein ankommt, ist vielleicht fraglich. Es spricht möglicherweise die Angabe dagegen, daß bei der gleichen Elektrolytkonzentration um so mehr Globulin neutral peptisiert, je konzentrierter die ursprüngliche Globulinlösung war[2]). Dies könnte man nach Frl. *Chick*[3]) folgendermaßen erklären: Je konzentrierter die ursprüngliche Globulinlösung, um so ausgedehnter die Grenzfläche der ausgeschiedenen Globulinflocken, um so reichlicher die Adsorption des Elektrolyten — oder auch seine chemische Wechselwirkung —, um so stärker die peptisierende Wirkung.

Daß eine Bindung der Elektrolyte durch die Globulinmicellen statthat, geht daraus hervor, daß die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung durch den Zusatz von Globulin herabgesetzt wird[4]), und zwar im Falle der elektrischen Peptisierung verhältnismäßig stärker als im Fall der neutralen.

Bei höheren Elektrolytkonzentrationen werden auch die Globulinsole ausgesalzen.

Einfluß von Temperaturänderungen auf die Beständigkeit hydrophiler Sole.

Der Einfluß, den eine Erhöhung der Temperatur auf die Beständigkeit hydrophiler Sole ausübt, läßt sich kaum eindeutig schildern; zu oft hat man es mit chemischen Wechselwirkungen zwischen der Micelle und dem Dispersionsmittel zu tun, so bei dem Denaturieren des Eiweißes (vgl. S. 838), als daß man eine allgemeine Regelmäßigkeit aufstellen könnte.

[1]) Proc. Roy. Soc. London **83**, B, 96 (1910).
[2]) *Mellanby*, Journ. of Physiol. **33**, 338 (1905); *Hardy*, loc. cit. S. 796.
[3]) Biochem. Journ. **7**, 331 (1913).
[4]) *Hardy*, loc. cit., S. 796; Frl. *Chick*, loc. cit., S. 796.

Vielleicht läßt sich sagen, daß, wenn man von besonderen chemischen Wechselwirkungen absieht, meist eine erhebliche Steigerung des Peptisierens durch gesteigerte Temperatur bewirkt wird, entsprechend der häufig beobachteten Erhöhung der Löslichkeit mit der Temperatur.

Eher läßt sich über den Einfluß des Gefrierens[1]) etwas Zusammenfassendes sagen: Es macht sich dabei doch meist der Umstand geltend, daß sich die hydrophilen Sole leichter peptisieren lassen als die hydrophoben. Beim Gefrieren beobachtet man wie bei diesen, daß die Micellen durch das rein auskristallisierende Eis zusammengedrängt werden und sich schließlich in der Form von Flocken oder (bei Gelatine z. B.) von einem feinen, vielmaschigen Netzwerk ausscheiden. Die Micellen mancher Sole, wie die des Gummis, Tragants, Hämoglobins, peptisieren sich leicht wieder beim bloßen Auftauen und Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur. Andere, wie Gelatine, Stärke, müssen merklich mit dem Dispersionsmittel zusammen erwärmt werden, damit sie wieder kolloid in Lösung gehen. Es macht sich dabei der Umstand geltend, daß das ausgeschiedene Gel auch gleichzeitig ausgetrocknet ist. Daher kommen die gleichen Einflüsse in Betracht, die später (vgl. S. 911 u. folg.) bei der Wässerung getrockneter Gele von Belang sind. Der Unterschied zwischen hydrophoben und hydrophilen Solen äußert sich auch deutlich in folgender Tatsache: Die gewöhnlichen, ungeschützten Metallsole lassen sich durch Auftauen nicht wieder peptisieren; die geschützten Metallsole dagegen, die also hydrophile Kolloide enthalten, gehen beim Auftauen wieder mehr oder minder glatt in Lösung.

Da sich die Micellen hydrophiler Sole oft durch bloßes Erwärmen mit dem Dispersionsmittel wieder peptisieren lassen, so kann man sie durch Ausfrieren und Abtrennen der Flüssigkeit nach dem Auftauen reinigen[2]).

Die Wechselwirkung zwischen hydrophilen und hydrophoben Solen.

Hydrophile Sole und hydrophobe Sole beeinflussen ihre Beständigkeit in überaus mannigfacher Weise, die um so schwerer zu durchschauen ist, als die Fremdelektrolyte oft in sehr kleinen Konzentrationen von entscheidendem Einfluß sind und eine geringe Veränderung im Mengenverhältnis der dispersen Phase bei den aufeinander einwirkenden Solen das beobachtete Verhalten von Grund auf ändert. In einigen Grenzfällen scheint

---

[1]) Siehe *H. W. Fischer*, Beitr. z. Biologie d. Pflanzen (1910), S. 133; *H. W. Fischer* u. *Bobertag*, Biochem. Zeitschr. **18**, 58 (1909).

[2]) Siehe *Malfitano* u. Frl. *Moschkoff*, Compt. rend. **150**, 710 (1910); **151**, 817 (1910).

es geglückt zu sein, die beobachteten Erscheinungen weitgehend zu deuten. Es ist daher zweckmäßig, diese genauer zu betrachten und anzunehmen, daß sich auch verwickeltere Vorgänge auf diese Grunderscheinungen werden zurückführen lassen.

Die Flockung hydrophober Sole durch hydrophile.

Gibt man zu einem negativen hydrophoben Sol, etwa einem schwach sauren Goldsol (nach *Donau*) oder einem Silbersol (nach *Carey Lea*) ein hydrophiles Sol in kleinen Konzentrationen, z. B. eine möglichst elektrolytfreie Gelatinelösung, so wird das hydrophobe Sol koaguliert; das rote Goldsol schlägt in Blau um, das grünlichbraune Silbersol wird erst schwarz und läßt dann die Flocken fallen.

Es ist nicht notwendig, daß eine Flockung eintritt. Die Ladung der Micellen des hydrophoben Sols und die Konzentrationsverhältnisse können so sein, daß es nicht dazu kommt. Aber es hat dann doch eine Veränderung im Sinne einer Verringerung der Beständigkeit stattgefunden. Beim Silbersol hat sich die Farbe mehr ins Schwarze verändert und die Konzentration eines Elektrolyten, der zur Flockung erforderlich ist, erweist sich als kleiner, als beim reinen, gelatinefreien Silbersol. Man hat dieser Erscheinung — daß ein hydrophiles Sol ein hydrophobes Sol zwar nicht unmittelbar flockt, wohl aber seine Beständigkeit verringert — einen besonderen Namen gegeben und sie als Sensibilisierung des hydrophoben Sols durch ein hydrophiles bezeichnet.

Eine derartige, wohl auf dem gleichen Grunde beruhende Sensibilisierung ist besonders auffallend beim Fe_2O_3-Sol beobachtet worden. Versetzt man dialysiertes Fe_2O_3-Sol mit einem gleichfalls durch Dialysieren gereinigten Albuminsol, so erhält man ein Fe_2O_3-Albuminsol, das sich äußerlich nur wenig von dem reinen wäßrigen Fe_2O_3-Sol unterscheidet. In der Untersuchung von *Brossa* und *Freundlich*[1]), auf die besonders Bezug genommen wird, wurde eine 3 Wochen lang dialysierte, von Globulinen befreite Serumalbuminlösung verwendet. Das Fe_2O_3-Albuminsol ist ein wenig trüber als das ursprüngliche, rein wäßrige Fe_2O_3-Sol, läßt sich aber im Ultramikroskop ebensowenig auflösen wie dieses; aber es schäumt zum Unterschied beim Schütteln stark. Unter den Bedingungen, die hier betrachtet werden, scheint das Fe_2O_3 im Überschuß vorhanden zu sein. Das heißt nicht, daß es dem Gewicht nach im Überschuß sein muß; wesentlich ist vielmehr wohl die unbekannte große Zahl von Fe_2O_3-Micellen, und daß sie sich als Adsorbens dem Albumin gegenüber verhalten, das sich zwischen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 306 (1915).

ihnen und der intermicellaren Flüssigkeit verteilt. Worauf die Sensibilisierung beruht, wird nun auf Grund der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit klar.

Die Fe_2O_3-Albuminsole wandern wie die rein wäßrigen Fe_2O_3-Sole zum negativen Pol, die Micellen sind also positiv geladen. Ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist aber erheblich kleiner als die der Micellen der rein wäßrigen Sole. Nach Gleichung (8), S. 331 ist demnach auch ihre Ladung entsprechend kleiner. Gemäß der Theorie der Flockung hydrophober Sole (vgl. S. 573) ist bei kleiner Ladung auch eine viel kleinere Konzentration des wirksamen Ions notwendig; man hat infolgedessen die Sensibilisierung. Die gleiche Erniedrigung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit wurde beim Gold- und Silbersol auf Zusatz von Gelatine beobachtet.

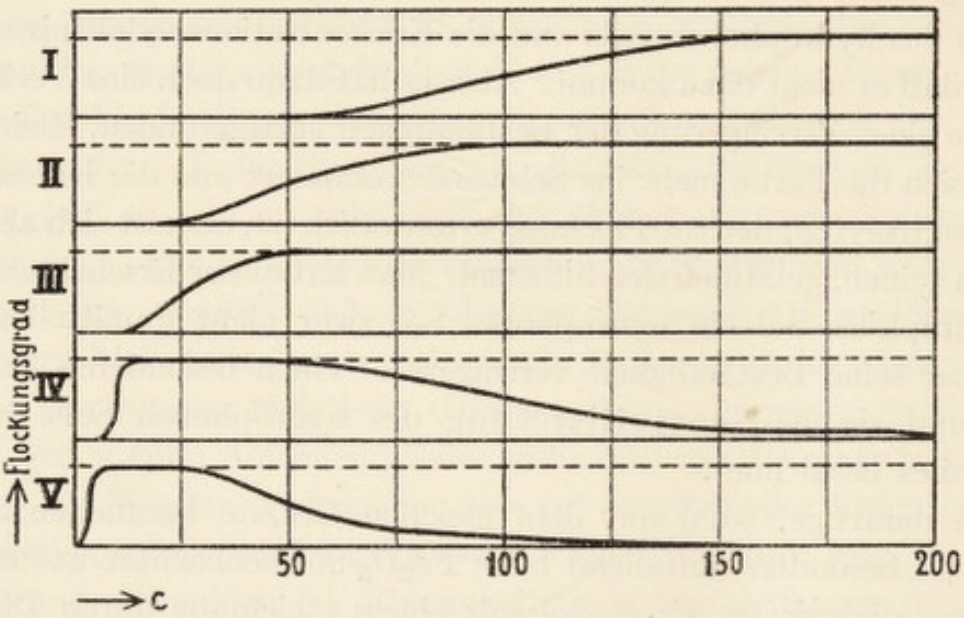


Fig. 120. Sensibilisierung von Fe_2O_3-Sol durch Serumalbumin.

Als Beispiel sind einige Versuchsreihen von Fe_2O_3-Albuminsolen in der Tab. 158 und in der Fig. 120 wiedergegeben. In dieser Figur bedeuten die Abszissen Elektrolytkonzentrationen, die Ordinaten den Grad der Flockung in einem willkürlichen Maße. Das Maximum, das erreicht wird, entspricht der völligen Flockung.

Wie stark die Sensibilisierung sein kann, geht aus der nachfolgenden Tabelle 159 hervor. Sie ist besonders auffallend bei einwertigen Anionen, aber auch bei mehrwertigen und organischen noch merkbar.

Zur Erklärung der Sensibilisierung wie der Koagulation durch hydrophile Sole überhaupt kann man davon ausgehen, daß die Micellen der hydrophoben Sole die der hydrophilen aufnehmen. Eine der Adsorption ähnliche Bindung konnte bei der Wechselwirkung der Fe_2O_3-Micellen mit

Tabelle 158.

Sensibilisierung der Koagulation von Fe_2O_3-Albuminsolen verschiedenen Gehalts.

Albuminlösung 7 Tage dialysiert; Gehalt 7,58 g i. L. 50 ccm davon wurden beim Zusatz von 4 ccm Fe_2O_3-Sol (Gehalt 17 g Fe_2O_3 i. L.) wieder völlig klar.
Reines Fe_2O_3-Sol zum Vergleich: 50 ccm H_2O + 25 ccm Fe_2O_3-Sol.

NaCl-Konzentration *c* (Millimol i. L.) (nach dem Verdünnen durch das Sol)	I Reines Fe_2O_3-Sol	II 50 ccm Albuminlösung + 25 ccm Fe_2O_3-Sol	III 50 ccm Albuminlösung + 15 ccm Fe_2O_3-Sol	IV 50 ccm Albuminlösung + 7 ccm Fe_2O_3-Sol	V 50 ccm Albuminlösung + 4 ccm Fe_2O_3-Sol
1,56	—	—	—	—	nicht koaguliert, klar
3,13	—	—	—	nicht koaguliert, klar	trübe
6,25	—	—	nicht koaguliert, klar	»	völlig koaguliert
12,5	—	nicht koaguliert, klar	»	völlig koaguliert	»
25	—	»	trübe	»	»
50	nicht koaguliert, klar	trübe	völlig koaguliert	»	trübe, Flocken
100	trübe	völlig koaguliert	»	trübe	kaum trübe
200	völlig koaguliert	»	»	kaum trübe	nicht koaguliert, klar
1000	»	»	»	—	—

denen der Albuminlösung unmittelbar nachgewiesen werden. Die aus dem Fe_2O_3-Albuminsol ausgeschiedenen Flocken lassen schon äußerlich an ihrer helleren Farbe erkennen, daß sie Albumin enthalten. Es ergibt sich, daß sich das Eiweiß zwischen Fe_2O_3-Teilchen und intermicellarer Flüssigkeit verteilt, und zwar wächst die aufgenommene Menge in kleinen Konzentrationen proportional dem Albumingehalt in der Flüssigkeit und erreicht bei höheren Konzentrationen eine Sättigung. Ähnliche Adsorptionsisothermen sind auch für die Aufnahme der Micellen anderer hydrophiler Sole durch andere Adsorbentien bekannt (vgl. S. 297). Um eine saubere Adsorption handelt es sich aber nicht, denn das Eiweiß läßt sich durch Ver-

dünnen des Fe_2O_3-Albuminsols nicht glatt auswaschen. Wahrscheinlich wird es, an der Grenzfläche unlöslich, also denaturiert, wie das auch in ähnlichen Fällen beobachtet worden ist (vgl. S. 738).

Tabelle 159.

Sensibilisierung der Koagulation von Fe_2O_3-Albuminsolen durch verschiedene Elektrolyte.

Elektrolyt	Ko. W. des Fe_2O_3-Sols[1] (Millimol i. L.)	Ko. W. des Fe_2O_3-Albuminsols[1] (Millimol i. L.)
$NaCl$	37	1,2
$\frac{BaCl_2}{2}$[2]	—	1,2
Na-Salizylat	2,3	0,29
Na-Urat	0,75	0,18
K_2SO_4	0,59	0,29

Die Koagulation durch hydrophile Sole, wie die Sensibilisierung, beruht nun wahrscheinlich einfach darauf, daß man es mit hydrophilen Solen zu tun hat, die Kolloidionen enthalten[3]), und diese Ionen entladen entgegengesetzt geladene Micellen hydrophober Sole genau so wie es andere entgegengesetzt geladene Ionen tun. Geht die Entladung weit genug, so tritt Koagulation ein, geht sie nicht so weit, so hat man eine Sensibilisierung, bei der noch ein Zusatz von Elektrolyten erforderlich ist, um die Flockung vollständig werden zu lassen. Es spricht für diese Auffassung, daß man Koagulation und Sensibilisierung nur bei hydrophilen Solen gefunden hat[3]), die unter den betreffenden Versuchsbedingungen entgegengesetzt geladene Kolloidionen zu liefern imstande waren; beim negativen (schwach sauren) Goldsol z. B. Gelatine, Eiweißstoffe, Kasein u. dgl., nicht aber Gummi arabicum u. a., beim Silbersol Gelatine und Kasein, nicht aber Seife und Saponin. Ein schwach alkalisches Goldsol (nach dem Formaldehydverfahren bereitet) wird z. B. durch Gelatine nicht koaguliert noch sensibili-

[1]) Die Werte sind nicht streng vergleichbar. Es wurden zwei Albuminlösungen mit 6,72 bzw. 7,58 g i. L. verwendet, zu 50 ccm der ersten sind 4,5 ccm Fe_2O_3-Sol, zu 50 ccm der zweiten 4 ccm Fe_2O_3-Sol zugesetzt. Entsprechend enthielten die reinen Fe_2O_3-Sole 50 ccm H_2O + 4,5 ccm bzw. 50 ccm H_2O + 4 ccm Fe_2O_3-Sol. Das unverdünnte Fe_2O_3-Sol war dasselbe wie in Tab. 158.

[2]) Nach Tab. 113, S. 577 hat $BaCl_2$ eine von $NaCl$ nur wenig verschiedenen Ko. W.

[3]) *Freundlich* u. *Löning*, Kaiser Wilhelm Gesellschafts-Festschrift 1921, S. 82; ferner *Gann*, loc. cit. 582.

siert, weil bei dieser OH'-Ionenkonzentration nicht genügend kolloide Kationen vorhanden sind. Wohl aber wird ein solches Sol durch eine Lösung von Clupeinsulfat koaguliert[1]), dem Salz eines Protamins, eines Eiweißstoffes, der bevorzugt, auch in alkalischer Lösung, Kationen bildet. Da Eiweiß und ähnliche Stoffe amphoter sind, können sie wohl in neutralen Lösungen genug kolloide Kationen wie Anionen liefern, um sowohl positive wie negative hydrophobe Sole zu sensibilisieren oder zu koagulieren. Es kann deshalb mit dieser Theorie durchaus im Einklang stehen, daß sich nach *L. Michaelis* und *Rona*[2]) negative Suspensionen von Mastix und Kaolin, nach *Brossa* und *Freundlich*[3]) negative Mo_2O_5-Sole Albuminlösungen gegenüber ebenso verhalten wie das positive Fe_2O_3-Sol. Als Widerspruch könnte angeführt werden, daß nach *Henri*[4]) und seinen Mitarbeitern Fe_2O_3-Sole auch durch Stärkelösungen sensibilisiert werden; eine Stärkelösung ist aber (vgl. S. 875) sehr arm an kolloiden Anionen. Es kann jedoch wohl sein, daß das benutzte Stärkesol nicht sehr rein war, sondern Amylopektin enthielt, ein hydrophiles Kolloid, das ausgesprochen kolloide Anionen bildet.

Wie in den gemischten Micellen die hydrophoben und hydrophilen Primärteilchen angeordnet sind, läßt sich noch nicht sicher sagen. Wahrscheinlich finden sich die hydrophilen Micellen außen, ohne daß sie ihrer Größe und Menge nach genügen, um den hydrophoben Kern ganz zu umhüllen. Als ausgeschlossen darf wohl gelten, daß umgekehrt die »überschüssigen« Fe_2O_3-Teilchen das Albumin umhüllen; denn man kann ein Fe_2O_3-Albuminsol, das man durch Zufließenlassen von Fe_2O_3-Sol zu Albuminlösung erhalten hat, noch stärker sensibilisieren, wenn man nachträglich weiteres Albuminsol zugibt. Dies macht es doch wahrscheinlich, daß das nachträglich zugefügte Albumin in ein ähnliches Verhältnis zum Fe_2O_3 tritt, wie das ursprünglich zugegebene.

Die Verteilung des Albumins zwischen Fe_2O_3-Micelle und intermicellarer Flüssigkeit macht es verständlich, weshalb bei gleicher Albuminmenge die Sensibilisierung mit steigender Fe_2O_3-Menge abnimmt (vgl. Tab. 158, S. 801 und Fig. 120). Eine größere Fe_2O_3-Menge bedeutet eine größere Menge Adsorbens. Aus einer Lösung von gegebener Menge Albumin wird von einer größeren Fe_2O_3-Menge im ganzen mehr Albumin adsorbiert; da aber die im Gleichgewicht in der Flüssigkeit zurückbleibende Albuminkonzentration

---

[1]) *Freundlich* u. *Löning*, loc. cit. S. 802.

[2]) Biochem. Zeitschr. **2**, 219 (1907); **5**, 365 (1907].

[3]) Loc. cit., S. 799.

[4]) *V. Henri, Lalou, A. Mayer* u. *Stodel*, Compt. rend. d. l. soc. d. biolog. **55**, 1671 (1903).

kleiner ist, muß die pro Gramm Fe_2O_3-Menge auch kleiner sein. Infolgedessen ist notwendig die Sensibilisierung geringer.

Die Sensibilisierung durch hydrophile Sole ist eine recht allgemeine Erscheinung. Die eben erwähnte, von *Henri* und seinen Mitarbeitern[1]) beobachtete Einwirkung von Stärkelösung auf Fe_2O_3-Sol ist wohl der erste derartige Fall. Dann fanden *Neisser* und *U. Friedemann*[2]), daß eine kleine Menge Gelatinesol eine Mastixemulsion gegen die Flockung durch *NaCl* empfindlich macht. Daß Glykogen ebenso wie Stärke wirkt, beobachtete Frau *Gatin-Gružewska*[3]). Die starke Sensibilisierung des Fe_2O_3-Sols durch Albuminsol haben *Pauli* und *Flecker*[4]) zuerst qualitativ beschrieben. *Walpole*[5]) erwähnt, daß Ölemulsionen von kleineren Säurekonzentrationen koaguliert werden, wenn winzige Gelatinemengen zugefügt worden sind. Auch der früher (S. 666) berührte Einfluß kleiner Stoffmengen, die von der Fingerspitze herrühren, bei der Koagulation von Goldsolen läuft wenigstens zum Teil auf eine derartige Sensibilisierung oder Koagulation durch hydrophile Sole hinaus.

Aus der Tab. 158 wie der Fig. 120 geht hervor, daß mit der Sensibilisierung die Verschiedenheit zwischen Fe_2O_3-Albuminsolen und rein wäßrigen Fe_2O_3-Solen nicht erschöpft ist. Bei den Fe_2O_3-Albuminsolen beobachtet man bei höheren Elektrolytkonzentrationen statt der Flockung ein erneutes Peptisieren; es tritt also eine unregelmäßige Reihe auf, während dies bei den rein wäßrigen Solen nicht der Fall ist. Es handelt sich um eine ähnliche peptisierende Wirkung, wie sie (vgl. S. 794) beim Globulin beschrieben worden ist. Dies zeigt sich darin, daß, wie dort die obere Nichtflockungszone bei um so kleineren Konzentrationen anfängt, je stärker adsorbierbar und höherwertig das Anion ist:

Für	Cl'-Ion	bei etwa	100	Millimol	i. L.
»	SO_4''-Ion	»	25	»	»
»	Pikration	»	13	»	»
»	Zitration	»	1,3	»	»

In dieser oberen Nichtflockungszone sind die Micellen, wie zu erwarten, negativ geladen; man hat also eine elektrisch aufladende Peptisierung vor sich. Man könnte überrascht sein, daß beim rein wäßrigen Fe_2O_3-Sol

[1]) Loc. cit. S. 803.
[2]) Münch. med. Wochenschr. **51**, Nr. 11 (1903).
[3]) Compt. rend. d. l. soc. d. biolog. **58**, 698 (1906).
[4]) Biochem. Zeitschr. **41**, 470 (1912).
[5]) Proc. Physiol. Soc. 1913, Sitzung vom 18. Oktober.

auch bei hohen Konzentrationen ein so stark dispergierendes Ion wie das Zitration (vgl. S. 652) nicht ohne weiteres auflädt und peptisiert, während es bei Gegenwart von Albumin so glatt dazu imstande ist. Es mag dies zum Teil dadurch verursacht sein, daß sich reine Fe_2O_3-Flocken, einmal koaguliert, zu rasch vergröbern, während die zwischen den Fe_2O_3-Micellen gelagerten Eiweißteilchen und -hüllen das Vergröbern und Kristallisieren wirksam verhindern und ein gemeinsames Dispergieren durch kräftige Peptisatoren sehr begünstigen. Das so stark peptisierende Zitration scheint auch sehr allgemein befähigt zu sein, Flocken, die aus hydrophoben und hydrophilen Micellen bestehen, zu peptisieren; es wurde dies für Flocken aus Fe_2O_3 und Glykogen, Fe_2O_3 und Saponin, As_2S_3 und Albumin, V_2O_5 und Albumin u. a. beobachtet[1]).

Die Sensibilisierung durch hydrophile Sole ist eine recht verbreitete Erscheinung, die auch in mannigfacher Weise anwendbar ist. Sensibilisiert man ein und dasselbe Fe_2O_3-Sol mit verschiedenen hydrophilen Solen unter vergleichbaren Bedingungen, so sprechen die bisherigen Erfahrungen dafür, daß sich die hydrophilen Sole erheblich in ihrer Fähigkeit zu sensibilisieren unterscheiden. Die zum Flocken erforderliche $NaCl$-Konzentration ist sehr verschieden. Man kann so ein hydrophiles Sol mit *Windisch* und *Bermann*[2]) durch seine Eisenzahl kennzeichnen. Sie haben diese z. B. dazu benutzt, um die verschiedenen Kolloidgemische zu unterscheiden, die man durch fraktionierte Ultrafiltration aus dem Bier gewinnen kann, und die auf gewöhnlichem analytischem Wege schwer zu unterscheiden waren. Es hat sich herausgestellt, daß eine bestimmte Fraktion, die durch ein Ultrafilter von einer gewissen Porenweite zurückgehalten wird, für die schaumhaltende Fähigkeit des Bieres verantwortlich ist. Nun wurde die Eisenzahl dieser Fraktion mit der Eisenzahl verschiedener aus Malz oder Würze herstellbarer Kolloide verglichen, und es konnte so wahrscheinlich gemacht werden, daß dem Weizengummi diese Eigenschaft des Bieres in erster Reihe zugeschrieben werden muß.

Reitstötter[3]) fand, daß Albumine aus verschiedenen Seren stärker sensibilisieren als die sog. Paraglobuline[4]); und die Paraglobuline aus antitoxischen Seren stärker als die aus normalen oder antibakteriellen Seren,

---

[1]) *Brossa* u. *Freundlich*, loc. cit., S. 799.

[2]) Wochenschr. f. Brauerei **37**, 130 u. folg. (1920).

[3]) Zeitschr. f. Immunitätsforsch. **30**, 507 (1920).

[4]) Paraglobuline sind Eiweißstoffe, die als Globuline in halbgesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lösung ausgesalzen werden, sich aber in elektrolytfreiem Wasser lösen [*Reitstötter*, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. **30**, 468 (1920)].

wie es die nachfolgende Tabelle lehrt. Für medizinische Fragen dürfte danach das Bestimmen der Eisenzahl wichtig werden.

Tabelle 160.
Sensibilisierung von Fe_2O_3-Sol durch verschiedene Eiweißstoffe.

Eiweißhydrosol	Ko. W. (Millimol i. L.)			
	NaCl	$\frac{BaCl_2}{2}$	*Na*-Salizylat	K_2SO_4
Eiweißfreies Fe_2O_3-Sol	37,5	37,5	2,3	2,3
Albumin aus menschlichem Blutserum	0,29	0,29	0,097	0,097
Rinderalbumin	0,235	0,235	0,097	0,097
Pferdealbumin	0,235	0,235	0,097	0,097
Diphtheriealbumin	0,235	0,235	0,097	0,097
Paraglobulin aus menschlichem Blutserum	4,69	4,69	1,17	1,17
Rinderparaglobulin	4,69	4,69	1,17	1,17
Pferdeparaglobulin	4,69	4,69	1,17	1,17
Dysenterieserum-Paraglobulin (*Shiga-Kruse*) . . .	2,34	2,35	0,586	0,29
Diphtherieserum-Paraglobulin . . .	2,34	2,35	0,586	0,29
Tetanusserum-Paraglobulin	1,17	2,35	0,097	0,097
Geflügelcholeraserum-Paraglobulin .	9,37	4,69	2,345	1,17
Schweinerotlaufserum-Paraglobulin .	4,69	4,69	1,17	1,17

Das von *L. Michaelis* und *Rona*[1]) ausgearbeitete Verfahren zum Enteiweißen eiweißhaltiger Flüssigkeiten beruht auf der Sensibilisierung durch hydrophile Sole. Sie versetzten die natürliche elektrolythaltige Eiweißlösung mit Fe_2O_3-Sol oder einer Mastixemulsion oder Kaolinsuspension; die anwesenden Elektrolyte bedingen, daß Flocken, die aus den Micellen des hydrophoben Sols und aus Eiweiß bestehen, abgeschieden werden, so daß bei geeignetem Überschuß des hydrophoben Sols das Eiweiß völlig entfernt wird. Wenn diese Ausflockung auch auf eine Sensibilisierung zurückzuführen ist, so sind die Versuchsumstände doch deutlich etwas anders als bei den bisher beschriebenen Sensibilisierungsversuchen. Bisher war die Reihenfolge, in der die in Wechselwirkung tretenden Flüssigkeiten vermischt wurden,

Albuminlösung + Fe_2O_3-Sol + Elektrolytlösung; (1)

[1]) Biochem. Zeitschr. **2**, 219 (1907); **3**, 109 (1907); **4**, 11 (1907); **5** 365 (1907); **7**, 329 (1908); **8**, 356 (1908); **14**, 476 (1908); *Rona* u. *Oppler*, ebendort **13**, 121 (1908).

bei den Enteiweißungsversuchen von *L. Michaelis* und *Rona* ist sie dagegen

$$\text{Albuminlösung} + \text{Elektrolytlösung} + Fe_2O_3\text{-Sol.} \qquad (2)$$

Zwei Unterschiede treten namentlich deutlich hervor: Einmal erfolgt die Flockung im zweiten Fall rascher als im ersten. Im ersten Fall können bei Abwesenheit von Elektrolyten die Fe_2O_3-Micellen mit dem Albumin die amikronischen Micellen bilden, aus denen das verhältnismäßig beständige Fe_2O_3-Albuminsol besteht. Im zweiten Fall dagegen gelangt das Fe_2O_3-Sol sofort in eine Elektrolytlösung und wird geflockt, ohne daß es amikronische Micellen mit dem Albumin hat bilden können. Auf dem gleichen Grunde beruht es, daß in Fall 2 keine obere Nichtflockungszone beobachtet wird, während sie im Fall 1 so ausgeprägt ist (siehe Tab. 161).

Tabelle 161.

Einfluß der Mischungsfolge auf die Koagulation von Fe_2O_3-Albuminsolen.

5 ccm Albuminlösung (7,58 g i. L.); 0,4 ccm Fe_2O_3-Sol; 1 ccm $NaCl$-Lösung.

$NaCl$-Konzentration (Millimol i. L.) (nach dem Verdünnen durch das Sol)	Albuminlösung + Fe_2O_3-Sol + $NaCl$-Lösung	Albuminlösung + $NaCl$-Lösung + Fe_2O_3-Sol
3,13	trübe	nicht koaguliert, klar
6,25	völlig koaguliert	völlig koaguliert
12,5	» »	» »
25	» »	» »
50	trübe, Flocken	» »
100	kaum trübe	» »
200	nicht koaguliert, klar	» »
500	—	» »

Das Fe_2O_3 verhält sich im Fall 2 so wie in rein wäßriger Lösung, weil es zu rasch mit der Elektrolytlösung in Berührung kommt, die es völlig flockt, noch ehe seine Micellen Zeit gehabt haben, sich mit dem Albumin zu amikronischen Teilchen zu vereinigen. Die im Fall 2, also bei der Enteiweißung, vom Fe_2O_3-Teilchen aufgenommene Albuminmenge unterscheidet sich merkwürdigerweise nicht stark von der im Fall 1 aufgenommenen, obwohl im Fall 2 offenbar die Gelegenheit zur Bildung amikronischer Flocken nicht gegeben ist[1]).

[1]) Zu dieser Gruppe von Erscheinungen ist wohl auch zu zählen, wenn die Senkungsgeschwindigkeit von Blutkörperchen im Blut bei gewissen Zuständen, z. B. der Schwangerschaft, infolge einer teilweisen Entladung durch entgegengesetzt geladene, im Blut enthaltene Kolloide vergrößert wird [siehe *Fåhraeus*, Biochem. Zeitschr. **89**, 355 (1918); *Linzenmeier*, Pflüg. Archiv **181**,

Bei der Wechselwirkung zwischen Albuminlösungen (und anderen hydrophilen Solen) mit Schwermetallsalzen ist auch die Sensibilisierung anscheinend nicht zu vernachlässigen. Jedenfalls spricht dafür die Tatsache, daß nach den Versuchen von *Pauli*[1]) möglichst salzfreie Albuminlösungen durch Lösungen von *Zn-*, *Cu-*, *Hg-* und *Pb*-Salzen nicht ausgeflockt werden, während dies bei salzhaltigen ausgesprochen der Fall ist. Ob es hier mehr auf die in den Schwermetallsalzlösungen enthaltenen kolloid verteilten Hydroxyde ankommt, oder auf die Wechselwirkung zwischen Albumin und Schwermetallsalz unter Bildung von chemischen oder Adsorptionsverbindungen, ist noch nicht ausgemacht. Jedenfalls beobachtet man, wie bei der Sensibilisierung von Fe_2O_3-Solen durch Albumin, auch unregelmäßige Reihen[2]); neben der koagulierenden Wirkung der Elektrolyte findet sich auch eine peptisierende.

Die schützende Wirkung hydrophiler Sole auf hydrophobe.

Das Flocken und Sensibilisieren eines hydrophoben Sols durch ein hydrophiles setzt nach den bisherigen Erfahrungen zweierlei voraus: Die Micellen des hydrophoben Sols müssen in gewissem Sinne im Überschuß vorhanden sein, und das hydrophile Sol muß kolloide Ionen enthalten, die umgekehrt geladen sind wie die Teilchen des hydrophoben Sols. Wenn umgekehrt die Micellen des hydrophilen Sols im Überschuß anwesend sind, so beobachtet man eine andere Wirkung, die zunächst stärker auffällt, und die man eher zu erwarten geneigt ist: Nämlich eine schützende Wirkung der Micellen des hydrophilen Sols auf die des hydrophoben, d. h. die Empfindlichkeit des hydrophoben Sols gegen Elektrolyte wird durch die Gegenwart des hydrophilen mehr oder minder stark herabgesetzt. Da die Metallsole unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen eine verhältnismäßig kleine Zahl von Micellen enthalten, so ist es verständlich, daß bei diesen zuerst und vor allem die Schutzwirkung hydrophiler Sole beschrieben worden ist, aber sie kann nach den bisherigen Erfahrungen bei allen hydrophoben Solen auftreten. Nachdem *Lottermoser* und *E. v. Meyer*[3]) darauf

169 (1920); **186**, 272 (1921)]. Das gleiche gilt für die Sensibilisierung von Bakteriensuspensionen durch das Blutplasma Schwangerer [*Löwenthal* u. *Berthau*, Zentralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenkunde, I. Abt., **83**, 315 (1919); *Vorschütz*, Pflüg. Archiv **186**, 290 (1921)].

[1]) Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 541 (1906).

[2]) Siehe z. B. *Galeotti*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 492 (1903/04); *Pauli*, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 233 (1905).

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **56**, 242 (1897); siehe auch *Lottermoser*, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 284 (1908).

hingewiesen hatten, daß Eiweiß Silbersole vor der Flockung durch Elektrolyte schützt, untersuchte namentlich *Zsigmondy*[1]) die schützende Wirkung verschiedener hydrophiler Sole auf das rote Goldsol. Er stellte die Versuche derart an, daß er verschieden kleine Mengen des hydrophilen Sols (0,1—1 ccm) mit 10 ccm eines roten Goldsols rasch vermengte (Gehalt etwa 0,05—0,06 g i. L.) und dann 1 ccm einer *NaCl*-Lösung zusetzte (10%ig, also ungefähr doppelt normal); es wurde die in 10 ccm der Lösung enthaltene Menge in Milligramm an disperser Phase des hydrophilen Sols bestimmt, die gerade verhinderte, daß die rote Farbe des Goldsols in Blau umschlug (vgl. S. 570). Man muß *Zsigmondys* Versuchsbedingungen — rasche Zugabe der Goldlösung zum hydrophilen Sol, Zugabe der *NaCl*-Lösung 3 Minuten nach dem Vermischen — genau einhalten, will man allgemein vergleichbare Werte erzielen. Diese Menge bezeichnete *Zsigmondy* als Goldzahl des hydrophilen Sols, eine Größe, die sich gut eignet, hydrophile Sole zu unterscheiden oder auch Änderungen in ihren Eigenschaften zu verfolgen (vgl. S. 814).

Die Stärke des Schutzes geht daraus hervor, daß von wirksamen Kolloiden wie Gelatine etwa 0,01 mg 0,6 mg Gold gegen eine *NaCl*-Lösung, die 200 Millimol i. L. enthält, schützt. Es genügt ohne Gelatine eine Konzentration von rund 20 Millimol i. L., um in 5 Minuten die rote Farbe des Goldsols in Blau umschlagen zu lassen. Wie man sieht, ist auch hier nach dem Mengenverhältnis der Micellen beider Sole nicht einfach zu sagen, welches im Überschuß ist. Daß sich verschiedene Kolloide in ihrer Goldzahl stark unterscheiden, lehrt nachfolgende Tabelle. In ihr finden sich außerdem die von *Wo. Ostwald*[2]) bestimmten »Rubinzahlen«, d. h. die Kolloidmengen in Gramm auf 100 ccm Lösung, die in ähnlicher Weise wie beim Goldsol den Umschlag des Kongorubinsols verhindern; und zwar wurde die Konzentration bestimmt, bei der gerade noch ein deutlicher Unterschied in der Farbe gegen ein von Schutzkolloid freies Kongorubinsol beobachtet wurde. Als Elektrolyt diente *KCl* in einer Konzentration von 160 Millimol i. L. Ähnliche Kolloidzahlen lassen sich an irgendwelchem anderen hydrophoben Sol bestimmen; das Kongorubinsol ist gewählt worden, weil ein organischer Farbstoff stofflich vom Gold so sehr verschieden ist.

Es liegt nahe, anzunehmen, die Schutzwirkung beruhe einfach darauf, daß die Micellen des hydrophilen Sols von denen des hydrophoben adsorbiert werden, sie umhüllen und sie so gewissermaßen in Micellen eines

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 697 (1901); *Zsigmondy* u. *Fr. N. Schulz*, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 137 (1902).

[2]) Kolloidchem. Beihefte **10**, 234 u. folg. (1919); siehe auch *Lüers*, Kolloidzeitschr. **27**, 123 (1920).

Tabelle 162.

Gold- und Rubinzahl verschiedener hydrophiler Sole.

Sol	Goldzahl (in mg auf 10 ccm Lösung)	Rubinzahl (in g auf 100 ccm Lösung)
Gelatine und andere Leimsorten	0,005—0,01	0,025
Hausenblase	0,01 —0,02	—
Na-Kaseinat	0,01	0,004
Hämoglobin	0,03 —0,07	0,008
Albumin	0,1 —0,2	0,020
Gummi arabicum	0,15 —0,25	—
Ölsaures Natrium	0,4 —1	—
Dextrin	6—20	—
Kartoffelstärke	etwa 25	etwa 0,2
Kolloide Kieselsäure	∞	—
Alte kolloide Zinnsäure	∞	—
Schleim der Quittenkerne	∞	—

hydrophilen Sols verwandeln, das eben gegen Elektrolyte so viel weniger empfindlich ist. Daß eine Aufnahme des Schutzkolloids durch die Micellen des hydrophoben Sols statthat, kann als sicher gelten. *Zsigmondy*[1]) wies nach, daß sich auf einem Goldblech eine Gelatinehaut bildet, und auch ultramikroskopisch läßt sich bei geeigneten Gelatinesolen beobachten, daß Gelatineteilchen mit Goldteilchen zusammentreten. Im Gegensatz zur Koagulation und Sensibilisierung durch hydrophile Sole kommt es bei ihrer Schutzwirkung auf die Ladung nicht oder nur wenig an. Wie aus Tab. 162 hervorgeht, wirken schützend sowohl Kolloide, wie Gelatine und Eiweißstoffe, die auch koagulierend und sensibilisierend wirken können, wie auch solche, wie Saponin, die es meist nicht tun. Bei letzteren nimmt die Schutzwirkung von der kleinsten Konzentration des hydrophilen Sols an mit wachsender Konzentration regelmäßig zu, was für die Wechselwirkung zwischen Saponin und einem *Carey Leaschen* Silbersol nachgewiesen wurde[2]). Bei Kolloiden, die in kleinen Konzentrationen koagulieren und sensibilisieren, wie Gelatine, wurde an den gleichen Silbersolen gezeigt, daß die Koagulation eben nur bei kleinen Konzentrationen statthat. Läßt man die Konzentration anwachsen, so tritt ziemlich plötzlich statt der Koagulation die Schutzwirkung ein. Sie läßt sich schon äußerlich daran erkennen, daß dann keine Farbänderung des Soles beobachtet wird, während im Gebiet der Koagulation das grünlichbraune Sol ins Schwarze umschlägt. Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der ur-

[1]) Kolloidchemie. 3. Aufl. S. 360.

[2]) *Freundlich* u. *Löning*, loc. cit., S. 802.

sprünglich negativ geladenen *Ag*-Teilchen verändert sich dabei folgendermaßen: Im Gebiet der Koagulation nimmt die Ladung mit wachsendem Gelatinegehalt ab, ohne daß die Teilchen umgeladen werden. Sobald man in das Gebiet der Schutzwirkung gelangt ist, nimmt die negative Ladung der Teilchen wieder zu, ohne daß ein so hoher Wert erreicht wird, wie die Micellen ihn im reinen Sol hatten.

Es geht hieraus hervor, daß die Schutzwirkung sicher nicht auf einer besonders starken Aufladung der geschützten Teilchen beruht. Ferner ist es danach wahrscheinlich, daß die Teilchen des hydrophoben Sols in gewissem Sinne von den Micellen des hydrophilen umhüllt sind; denn damit läßt sich am ehesten das Verhalten der Ladung erklären: Solange die kolloiden Kationen der Gelatine den negativen Silberteilchen gegenüber in einem bestimmten Unterschuß vorhanden sind, bedingt ihre positive Ladung eine Entladung dieser Teilchen; sobald aber die Konzentration so groß geworden ist, daß sie sie völlig umhüllen können, besteht die Möglichkeit, daß die Kolloidionen mit ihren positiven Enden den negativen *Ag*-Teilen anliegen, während in die Flüssigkeit die anderen Enden dieser amphoteren Kolloidteilchen ragen, die als Anionen negative Ladungen zu tragen befähigt sind. Daher die negative Ladung der geschützten Sole und das ziemlich plötzliche Auftreten der Schutzwirkung.

Wenn also eine gewisse Adsorption für die Schutzwirkung Voraussetzung ist, so scheint die Adsorbierbarkeit der hydrophilen Micellen doch allein nicht maßgebend zu sein, sondern es dürfte auch auf ihre räumliche Anordnung an der Grenzfläche ankommen, auf die Eigenschaften der Häute, die sie dort bilden, bei Eiweißstoffen z. B. auf chemische Veränderungen beim Denaturiertwerden u. a. m. Dies macht es verständlich, daß die Schutzwirkung nicht glatt umkehrbar ist. So fand *Zsigmondy*[1]), daß $^{15}/_{1000}$ mg Gelatine, in 23 ccm Wasser gelöst, auf 10 ccm Goldsol nicht schützend wirken; wohl aber, wenn man die gleiche Menge in 3 ccm Wasser gelöst zusetzt und dann erst die weiteren 20 ccm Wasser hinzufügt. Daß es auf die Adsorbierbarkeit allein nicht ankommt, muß man auch daraus schließen, daß z. B. die Gelatine so viel stärker schützt, als etwa Seife; man müßte bei der starken Kapillaraktivität der Seife doch annehmen, daß sie reichlicher adsorbiert wird als Gelatine, und das Mißverhältnis wird noch auffallender, wenn man bedenkt, daß die molare Konzentration der Seife größer ist als die der Gelatine. Die Festigkeit und Zähigkeit der Schutzhüllen, die Art, wie sie an den hydrophoben Teilchen verankert sind, alle diese Umstände sind von Belang. Vielleicht besteht auch ein Zusammenhang zwischen Verschiebungselastizität eines

[1]) Kolloidchemie. 3. Aufl. 1920. S. 361.

Sols (vgl. S. 742) und seiner Schutzwirkung. Jedenfalls wird man zur Aufklärung der Verhältnisse auch den Einfluß der Natur des Koagulators prüfen müssen. So fand *Heinz*[1]) folgendes: Während alkalische Zinnsäuresole Goldsole gegen *NaCl* nur schwach schützen, wirken sie stärker schützend gegenüber *HCl*; beim *NaCl* wächst die Schutzwirkung, je alkalireicher das Zinnsol ist, beim *HCl* nimmt sie umgekehrt mit dem Alkaligehalt stark ab. Am ehesten dürfte man einen deutlichen Zusammenhang zwischen Schutzwirkung und Adsorbierbarkeit bei Stoffen begegnen, die sich nicht allzusehr unterscheiden. In der Tat fand *W. Biltz*[2]) bei einer Reihe von Dextrinen einen deutlichen Parallelismus zwischen ihrer Adsorbierbarkeit durch Fe_2O_3 und ihrer schützenden Wirkung auf ein Goldsol. So war die Folge bezüglich der Adsorbierbarkeit

Amylodextrin > Achroodextrin > einige Dextrine des Handels,

und die Goldzahl, deren reziproker Wert ja ein Maß für die Schutzwirkung ist, hatte die umgekehrte Folge.

Handelt es sich um eine Adsorption, so ist zu erwarten, daß bei wachsender Konzentration des Schutzkolloids ein Grenzwert des Schutzes erreicht wird, allein schon, weil die Adsorption einer Sättigung zustrebt. Ob bei den hohen Schutzkolloidkonzentrationen die Beständigkeit des geschützten hydrophoben Sols so groß ist wie die des reinen als Schutzkolloid wirkenden hydrophilen Sols, bedarf der Untersuchung.

Es steht nicht im Widerspruch mit der Auffassung einer Adsorption, daß eine gewisse Zeit verstreichen muß, bis die Schutzwirkung voll zur Geltung kommt. Denn da die Diffusion der Micellen eines hydrophilen Sols langsam ist, dauert es eine merkliche Zeit, bis sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat (vgl. die langsame Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts an der Grenzfläche gegen den Gasraum S. 734).

Im Einklang mit der Auffassung einer Adsorption ist es auch, daß die Reihenfolge der Schutzkolloide beim Gold der beim Kongorubin so ähnlich ist, wenn man davon absieht, daß die Gelatine stark herausfällt. Dabei ist die chemische Verschiedenheit zwischen beiden Solen denkbar groß. Ferner stimmt damit überein, daß die Schutzwirkung, die die drei Kolloide Gelatine, Gummi arabicum und Dextrin auf ein Goldsol ausüben, in der gleichen Reihenfolge die Katalyse des H_2O_2 durch *Pt*-Sol hemmen[3]);

---

[1]) *Heinz*, Über kolloide Zinnsäuren wechselnden Alkaligehalts. Dissertation Göttingen 1914. S. 28 u. folg.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 683 (1913).

[3]) *Gróh*, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 414 (1914); *Iredale*, Journ. Chem. Soc. **119**, 109 (1921).

daß derartige Hemmungen fraglos auf Adsorptionen zurückzuführen sind, wurde früher (vgl. S. 681) auseinandergesetzt.

All die Einflüsse, die Elektrolyte auf hydrophile Sole ausüben, müssen sich auch bei geschützten Solen bemerkbar machen, namentlich auch die oben (S. 794) geschilderte peptisierende Wirkung bei größeren Elektrolytkonzentrationen. Man wird bei stark adsorbierbaren und höherwertigen Ionen stets damit rechnen müssen, daß sie bei großen Konzentrationen statt zu koagulieren peptisieren, und zwar auch dann, wenn das hydrophobe Sol allein nicht peptisierbar ist. Diese Wirkung ist wahrscheinlicher als die andere, daß sie durch Peptisation das hydrophile Kolloid von der Grenzfläche weg peptisieren, und die hydrophoben Micellen wieder leichter koagulierbar werden. Bei ganz großer Elektrolytkonzentration kann dann wiederum das Aussalzen eintreten.

Die Bedeutung der Schutzkolloidwirkung.

Es gibt kaum eine Kolloidwirkung, der man so häufig und allgemein begegnet und die man so vielfach verwendet, wie die schützende Wirkung der hydrophilen Sole[1]). Einmal kann man auf Grund der Schutzwirkung die hydrophilen Sole unterscheiden und kennzeichnen und Veränderungen ihrer Eigenschaften verfolgen. Man hat dazu bisher so gut wie ausschließlich die Goldzahl (mit *NaCl* als Koagulator) benutzt Es ist nicht ausgeschlossen, daß unter Umständen auch irgendein anderes hydrophobes Sol zum Messen der Schutzwirkung geeigneter ist, oder auch ein anderer Elektrolyt als Koagulator. *Schulz* und *Zsigmondy*[2]) haben schon in ihren ersten Untersuchungen die Goldzahl erfolgreich verwendet, um die verschiedenen Eiweißfraktionen des Hühnereiweißes zu kennzeichnen. Am stärksten schützen Globuline. Beim Albumin ließen sich drei Fraktionen unterscheiden: eine verhältnismäßig leicht kristallisierende, schwach schützende, eine amorphe, stark schützende, und eine andere amorphe, die in kleinen Konzentrationen nicht schützte, sondern koagulierte. Ist die oben (vgl. S. 803) vertretene Auffassung richtig, so wäre dies ein Eiweißstoff, der auch in schwach alkalischen Goldsolen genug Kationen bildet, um zu koagulieren, vielleicht ein Eiweißstoff, der den stärker basischen Protaminen

---

[1]) Ebenso ist kaum eine andere gleich alt. Denn das sog. trinkbare Gold des älteren Arzneischatzes ist nichts anderes als ein geschütztes Goldsol, das durch Reduktion von Goldchlorid mit Rosmarinöl bereitet wurde [*Vanino* u. *Hartl*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1696 (1906); *Vanino*, Journ. f. prakt. Chemie **73**, 575 (1906)].

[2]) Loc. cit., S. 809.

nähersteht. Bei den Eiweißstoffen des Serums, die *Heubner* und *Jacobs*[1]) untersuchten, gelang diese Unterscheidung weniger gut, weil alle Fraktionen leicht von einem Stoff begleitet wurden, der, statt zu schützen, koagulierte.

Wichtig ist, daß die Goldzahl die hydrophilen Kolloide in einer anderen Richtung kennzeichnet, als die Eisenzahl. Dies folgt aus den früheren Betrachtungen (vgl. S. 810) — wobei zu bemerken ist, daß es für die Eisenzahl auf die Ladung der Kolloidionen ankommt, für die Goldzahl nicht oder nur wenig —, ferner aus einer Untersuchung *Reitstötters*[2]). Er untersuchte das Verhalten verschiedener natürlicher und toxischer Sera. Es stellte sich heraus, daß es dabei wesentlich auf den Gehalt an verschiedenen Eiweißstoffen ankommt: Albumine schützen am schwächsten, Euglobuline[3]) am stärksten, Paraglobuline stehen dazwischen. Sera, wie Tetanusserum, Schweinerotlaufserum, Dysenterieserum u. a., in denen keine Albumine, sondern nur Globuline enthalten sind, schützen dementsprechend besonders stark, stärker als die sonst am stärksten wirkende Gelatine (vgl. Tab. 162); viel schwächer das normale Pferdeserum und Diphtherieserum, die bei kleinem Globulingehalt noch Albumine enthalten. Die Antikörper, die die Eisenzahl in charakteristischer Weise verändern (vgl. S. 806), veränderten die Goldzahl nicht, wenn der Globulingehalt der gleiche blieb.

C. Lange[4]) hat darauf hingewiesen, daß bei luetischen Erkrankungen der Liquor cerebrospinalis Goldsole koaguliert, während dies nicht der Fall ist, wenn die Flüssigkeit vom gesunden Menschen stammt. Nach *Reitstötter* halten alle diese Versuche einer strengeren experimentellen Kritik nicht stand. Es scheint ihm aber doch durchaus möglich, daß im Liquor bei Erkrankungen Globuline enthalten sind und, mit diesen gemengt, jene Stoffe, die Goldsole koagulieren, statt zu schützen, und die sich bei den obenerwähnten Versuchen *Heubners* so stark bemerkbar machten.

Als Beispiel[5]), bei dem sich die zeitliche Änderung eines Sols an der Goldzahl zu erkennen gab, sei erwähnt, daß nach eintägigem Altern die Goldzahl einer Gelatinelösung merklich größer (die Schutzwirkung also

---

[1]) Biochem. Zeitschr. **58**, 352 (1913).

[2]) Zeitschr. f. Immunitätsforsch. **30**, 468 (1920).

[3]) Euglobuline sind die eigentlichen Globuline, die sich im Gegensatz zu den Paraglobulinen nicht in reinem Wasser, sondern nur in Elektrolytlösungen peptisieren lassen.

[4]) Zeitschr. f. Chemotherapie, Bd. 1, Nr. 1; Berl. klin. Wochenschr. 1912, Nr. 16.

[5]) *Menz*, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 133 (1909).

kleiner) ist, als die der frischen Lösung, und zwar ist diese Änderung in der verdünnten Lösung relativ am größten.

Auf der Schutzwirkung beruht weiter das ausgiebigste Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen. Man kann wohl behaupten, daß sich für jeden in einem Dispersionsmittel schwer löslichen Stoff ein Schutzkolloid finden läßt, das seine Dispergierung erlaubt. *Paal*[1]) hat planmäßig in weitem Umfange die Gewinnung derartiger kolloider Lösungen erforscht und eine Reihe wichtiger Sole bereitet. Als Schutzkolloide benutzte er namentlich die Protalbin- und Lysalbinsäure und ihre Alkalisalze. Es sind das durch Hydrolyse gewonnene Abkömmlinge des Eiweißes[2]). Man erhitzt Albumin mit einer Alkalilösung und scheidet aus der erhaltenen Lösung die Protalbinsäure in Flocken ab, indem man mit Essigsäure ansäuert. Um die Lysalbinsäure zu erhalten, säuert man statt mit Essigsäure mit Schwefelsäure an, filtriert von der ausgeschiedenen Protalbinsäure ab, dampft das neutral gemachte Filtrat ein, säuert von neuem mit Schwefelsäure an und entfernt die Fremdelektrolyte durch Dialyse. Die wäßrige Lösungen dieser Säuren und ihrer Salze sind, ähnlich wie die der Seifen, Dextrine u. a. m., halbkolloid. So dialysiert die in Wasser lösliche Lysalbinsäure merklich durch Pergamentpapier und gibt in etwa 1,8%iger Lösung eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,05°, was einem Molargewicht von etwa 7—800 entspricht. Andererseits sind die Lösungen trübe, in größerer Konzentration zäh und sirupartig, trocknen zu hornartigen Massen ein und enthalten fraglos Kolloidionen und wohl auch Micellen der freien Säure oder anderer Erzeugnisse der Hydrolyse, ganz ähnlich wie die Seifenlösungen (vgl. S. 777).

Paal hat vor allem Sole der Metalle, der Metallhydroxyde und -oxyde, vieler Salze, des Selens und Tellurs u. a. m., mit ihrer Hilfe dargestellt. Man kann die so gewonnenen kolloiden Lösungen als Muster von Solen ansehen, deren Beständigkeit auf der Anwesenheit von Schutzkolloiden beruht. Sie sind unempfindlich gegen Elektrolyte und gegen Erhitzen, lassen sich nach dem Gefrieren unverändert wieder auftauen, trocknen zu Lamellen ein, die sich leicht in schwach alkalischem Wasser wieder lösen und diese

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2206 (kolloid. Ag_2O); 2219 (kolloid. *HgO*), 2224 (kolloid. *Ag*), 2236 (kolloid. *Au*) (1902); *Paal* u. *Amberger*, ebendort **37**, 124 (1904); **38**, 1398 (1905) (kolloid. *Pt*-Metalle); *Paal* u. *Voss*, ebendort **37**, 3862 (1904) (kolloid. Silbersalze); *Paal* u. *C. Koch*, ebendort **38**, 526 (kolloid. *Se*); 534 (kolloid. *Te*) (1905); *Paal* u. *Leuze*, ebendort **39**, 1545 (kolloid. *CuO*), 1550 (kolloid. *Cu*) (1906).

[2]) *Paal*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2195 (1902).

Eigenschaft lange Zeit bewahren. Überraschend ist die geringe Menge organischen Stoffes, die genügt, um große Mengen Metall kolloid löslich zu machen. *Paal* stellte mit lysalbinsaurem Natrium ein Silbersol her, das er mit Essigsäure flockte; Essigsäure flockt auch reine Lösungen der Lysalbinsäure, wohl eine Aussalzung. Die ausgeschiedenen Flocken trockneten im Exsikkator zu metallischen, schweren, grünschimmernden Körnern ein, die 93% Silber enthielten, und die sich noch in verdünnter *NaOH*-Lösung peptisieren ließen. Erst nach zwei Jahren hatten sie diese Fähigkeit weitgehend verloren[1]). Durch erneuten Zusatz von lysalbinsaurem Natrium konnte in einem anderen Fall völlige Peptisierbarkeit wiederhergestellt werden, nachdem nach mehrfachem Koagulieren die Flocken allzusehr an Schutzkolloid verarmt waren[2]).

Das Verfahren zur Herstellung dieser Sole läßt sich allgemein folgendermaßen kennzeichnen: Versetzt man die Lösung des Schwermetallsalzes, dessen Sol man gewinnen will, mit einer Lösung von Protalbin- oder Lysalbinsäure bzw. ihrem Alkalisalz, so scheiden sich die Schwermetallsalze der Säure in der Form käsiger Flocken ab; diese lösen sich in *NaOH*- oder *KOH*-Lösung auf. Entfernt man das Alkali durch Dialyse, so hinterbleibt ein dunkelgefärbtes Sol, das als Sol des Metalloxyds oder -hydroxyds anzusehen ist. Durch Reduktion mit Hydrazinhydrat — unter Umständen genügt auch Erwärmen des Sols, da die genannten Säuren als Reduktionsmittel wirken — gewinnt man die Metallsole.

Von Solen, die mit Hilfe von Protalbin- oder Lysalbinsäure oder anderen Eiweißstoffen und Eiweißabkömmlingen hergestellt worden sind, mögen folgende genannt werden: Die in der Medizin in ausgedehntem Maße angewandten kolloiden Lösungen, wie die des Silbers (Collargol, Protargol u. a.), des Wismuts (Bismon), des Schwefels (Sulfoid) und viele andere[3]) sind alles Sole, die Schutzkolloide enthalten, und zwar sind es meist Abbauprodukte von Eiweißstoffen. *Paal* und *Leuze*[4]) gelang es durch Reduktion von protalbin- oder lysalbinsäurehaltigen *CuO*-Solen rote Kupfersole zu erhalten, deren Farbe beim Konzentrieren oder Koagulieren in Blau überging. Sie ähnelten also in ihrem Verhalten weitgehend den Goldsolen, was sich auf eine Ähnlichkeit im Absorptions- und Reflexionsvermögen der Metalle zurückführen läßt. Wichtig ist das Sol des Palladiumwasserstoffs[5]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2234 (1902).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2235 (1902).

[3]) Siehe eine Zusammenstellung bei *R. O. Herzog*, Die Eiweißkörper, in *Ullmann*, Enzyklop. d. Techn. Chemie IV, 522 u. folg. (1916).

[4]) Loc. cit., S. 815.

[5]) *Paal* u. *Amberger*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1398 (1905).

Man kann es erhalten, wenn man das eingetrocknete Sol des Palladiums mit Protalbinsäure als Schutzkolloid bei 100—140° im Wasserstoffstrom erhitzt. Äußerlich unterscheidet es sich nicht vom Palladiumsol, zeichnet sich aber vor diesem als wirksames Reduktionsmittel aus, das in der präparativen organischen Chemie ausgedehnt verwendet wird. Um mit kolloidem Palladiumwasserstoff zu reduzieren, ist es nicht nötig, vom fertigen Sol auszugehen; man erzielt die gewünschten Wirkungen auch, wenn man den zu reduzierenden Stoff in Gegenwart von Palladiumsol mit Wasserstoff behandelt[1]). Auf einige der Reaktionen, die sich mit Palladiumsolen ausführen lassen, soll an einer späteren Stelle (vgl. S. 821) eingegangen werden. Auch Farbstoffsole sind auf diesem Wege erhalten worden, so z. B. Indigosol mit Hilfe von lysalbinsaurem Natrium[2]).

Der Vorteil, den die Lysalbin- und Protalbinsäure bieten, beruht anscheinend nicht so sehr auf einer außergewöhnlich großen schützenden Wirkung im Sinne einer besonders kleinen Goldzahl. Nach *Gortner*[3]) ist ihre Goldzahl ungefähr gleich der des Gummi arabicum und etwa zehnmal kleiner als die der Gelatine. Der Umstand, daß sie sich als Säuren bequem mit Metallen in Wechselwirkung bringen lassen und die Vorzüge, die Halbkolloide überhaupt für das Peptisieren haben (vgl. S. 829), werden also für ihre Verwendbarkeit namentlich entscheidend sein.

Unter den von *Paal* untersuchten Solen finden sich auch solche mit Micellen, deren Hauptbestandteil sonst so rasch kristallisiert, daß er nur schwer in disperser Form zu erhalten ist. Bei der Einwirkung von Chloressigsäureester auf Natriummalonsäureester in Benzol beobachtete *Michael*[4]), daß eine gelbrote trübe Flüssigkeit auftrat, die auf Wasserzusatz kristallinisches *NaCl* fallen ließ. *Paal*[5]) konnte es wahrscheinlich machen, daß es sich um ein Kochsalzsol in Benzol handle, indem der Äthenyltrikarbonsäureester, der sich bildet, oder einer seiner Abkömmlinge, als Schutzkolloid wirkt. Er stellte in ähnlicher Weise eine kolloide Lösung des Natriumbromids in Benzol dar.

In genügend konzentrierten Lösungen von Gelatine (etwa 5% in der Wärme) und anderen hydrophilen Solen, wie Gummi usw., kann man

[1]) *Paal* u. *Amberger*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1406, 2414 (1905).

[2]) *Möhlau* u. *Zimmermann*, Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie **2**, 25 (1903).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 595 (1920).

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 3217 (1905).

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1436, 2859 (1906); ferner *Paal* u. *Zahn*, ebendort **42**, 277 (1909).

erreichen, daß sich so gut wie jeder in Wasser schwer lösliche Niederschlag nicht ausscheidet, sondern dispers verteilt in kolloider Lösung bleibt. So kann man sich die Sole vieler schwer löslicher Stoffe: Halogenide, Sulfate, Chromate u. a., herstellen[1]). Es ist diese Wirkung nicht ohne weiteres der gleichzusetzen, die hydrophile Sole auf schon bestehende hydrophobe Sole ausüben. Vielmehr hat man nicht nur eine Schutzwirkung der oben geschilderten Art, sondern die Kolloide beeinflussen auch die Keimbildungsgeschwindigkeit und Kristallisationsgeschwindigkeit des sich ausscheidenden festen Stoffes, wie es oben (S. 690) bei der Erörterung der Herstellung von Goldsolen betrachtet wurde. Über die Veränderung der Keimbildungsgeschwindigkeit weiß man zu wenig, als daß man sie zurzeit sicher in Rechnung setzen könnte. Weit mehr von jener Veränderung der K. G., die *Marc* bei der Kristallisation in wäßriger Lösung näher untersucht hat (vgl. S. 460). Die Kristallisation wird noch bei erheblicher Übersättigung in der Lösung völlig abgebremst, größere Kristalle können sich nicht ausbilden, der abgeschiedene feste Stoff ist daher sehr feinkristallinisch oder amorph-fest und bleibt leicht kolloid in Lösung. Es mag deshalb, zum Teil wiederholend, noch einmal ausgeführt werden, was schon früher (vgl. S. 462) kurz erörtert wurde.

Bei der Herstellung der Bromsilbergelatineemulsionen für photographische Platten hat man den Einfluß des Kolloids auf die Korngröße und sonstige Besonderheiten des Bromsilbers bis zum äußersten ausgenutzt, um ihnen die verlangten Eigenschaften bezüglich Lichtempfindlichkeit u. a. zu erteilen[2]). Es liegen für Halogensilberverbindungen Erfahrungen vor, nach denen die Aufnahme von hydrophilen Kolloiden, wie Albumin, Gelatine, Gummi, Farbstoffe u. a., nicht zu bezweifeln ist. *Reinders* (vgl. S. 463) konnte sie unmittelbar nachweisen für die Halogensilberkristalle, die sich aus ammoniakalischer Lösung abscheiden. Er konnte weiter zeigen, daß auch bei großer Verdünnung der hydrophilen Lösung Gelatine, Eiweiß usw. von den Kristallen aufgenommen werden; diese sind nämlich dann erheblich lichtempfindlicher als die aus reiner Lösung abgeschiedenen Kristalle. So machte sich bei Gelatine noch eine Konzentration von 0,1 mg i. L. an der erhöhten Lichtempfindlichkeit des ausgeschiedenen $AgCl$ bemerkbar. Die stark verzögernde Wirkung, die Gelatine auf die Wechselwirkung von festem $AgCl$ mit gelösten Reduktionsmitteln aus-

---

[1]) *Lobry de Bruyn*, Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas **19**, 236 (1900); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3079 (1902); siehe auch z. B. *Feilmann* [$BaSO_4$-Sole mit Hilfe von Kasein; Chem. News **98**, 310 (1909); zit. n. Chem. Zentralbl. 1909, I, 628].

[2]) *Lüppo-Cramer*, Photographische Probleme. Halle 1907.

übt[1]), beruht darauf, daß sie die Kristallisationsgeschwindigkeit des ausgeschiedenen Silbers bremst. Bei der Herstellung von Goldsolen können kolloid gelöste Stoffe, wie Seifen, Öle, kolloider Schwefel u. a., das weitere Wachsen zugesetzter Goldkeime geradezu verhindern[2]).

Die Verunreinigungen, die in der präparativen Chemie so häufig die Abscheidungen der Kristalle eines gesuchten Stoffes verhindern, sind ebenfalls meist »Schmieren«, hydrophile Kolloide, die in kleiner Konzentration die Kristallisation abbremsen. Man entfernt sie, indem man die Lösung mit Tierkohle erhitzt, an der die Kolloide adsorbiert werden.

Arbeitet die präparative Chemie darauf hin, Kristalle zu gewinnen, so erstrebt die Natur für ihre Zwecke meist amorph-feste oder sehr feinkristalline Stoffe. Sie erreicht dies Ziel oft, indem anwesende hydrophile Kolloide das Kristallisieren sonst leicht kristallinisch sich abscheidender Stoffe verhindert. Als Beispiel sei angeführt, daß die weißen Schuppen auf den Flügeln der Faltergattung Pieris (Weißlinge) weitgehend aus reiner Harnsäure bestehen, die durch irgendeinen Stoff, wahrscheinlich ein Kolloid, am Kristallisieren verhindert worden ist[3]). Durch Behandeln mit Tierkohle läßt sich der das Kristallisieren verhindernde Stoff entfernen. Ebenso gehören die steinartigen Abscheidungen (Gallensteine, Nierensteine usw.), die sich bei Krankheitserscheinungen im Organismus bilden, durchaus zu den Gebilden, wie sie bei der Abscheidung schwer löslicher Stoffe aus hydrophilen Kolloidlösungen auftreten. Der Bau dieser Steine, die feinkristallinische oder amorphe Form der schwer löslichen Stoffe u. a. m., lassen sich weitgehend auf die Einflüsse zurückführen, die sich bei der Abscheidung aus solchen Solen geltend machen[4]). Es ist verständlich, daß sich an diesen Gebilden der Einfluß der Kolloide verhältnismäßig früh der Aufmerksamkeit der Ärzte aufgedrängt hat. So kommt es, daß sich — von noch älteren Beobachtungen abgesehen — eine der ältesten Einzelschriften der Kolloidchemie von *Ord*[5]) mit diesen Erscheinungen befaßt. Man findet in ihr gute Beobachtungen über den Einfluß von Gummi arabicum und anderen Kolloiden auf die Abscheidungsform des Kalziumkarbonats und anderer schwer löslicher Salze. Zur Erklärung dieser Erscheinung gelangt *Ord* nicht; sie wurde erst möglich nach den Forschungen *Marcs* über die Adsorption von Kolloiden und ihren Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit.

---

[1]) *Reinders* u. *van Nieuwenburg*, Kolloidzeitschr. **10**, 36 (1912).
[2]) *Hiege*, loc. cit., S. 691.
[3]) *Hopkins*, Trans. Roy. Soc. London **186**, B, 661 (1895).
[4]) *Schade*, loc. cit., S. 466.
[5]) The influence of colloids on crystalline form and cohesion. London 1879.

Es sei noch hinzugefügt, daß das Weiche, Sammetartige des Sahneneises auf einem kleinen Gehalt an Gelatine oder ähnlichen Kolloiden beruht, die infolge ihres Einflusses auf die Kristallisationsgeschwindigkeit nur sehr feine Kristalle entstehen lassen[1]).

Es sind nicht nur organische Stoffe, kolloid gelöst, zu dieser Schutzwirkung befähigt. Auch von anorganischen hydrophilen Solen ist sie bekannt. Zu diesen, auf der Schutzwirkung beruhenden Erscheinungen gehört wieder eines der ältesten Gebilde der Kolloidchemie überhaupt, der sogenannte *Cassiussche* Goldpurpur, den *Kunkel* zur Herstellung des Goldrubinglases einführte. Man gewann ihn, indem man eine Goldchloridlösung mit Zinnchlorür reduzierte. *E. A. Schneider*[2]) und namentlich *Zsigmondy*[3]) zeigten, daß es sich hierbei um die Entstehung von Micellen handle, die aus den durch Reduktion entstehenden Goldteilchen und der durch Oxydation entstehenden Zinnsäure zusammengesetzt sind. Folgender Versuch *Zsigmondys* dürfte als beweisend gelten: Vermischt man ein (durch Reduktion mit Formaldehyd) bereitetes Goldsol mit einer frisch hergestellten kolloiden Zinnsäurelösung, so erhält man einen *Cassiusschen* Goldpurpur, der zahlenmäßig dieselben Eigenschaften hat wie ein gleich zusammengesetztes Erzeugnis, das mittels der erwähnten Reduktion niedergeschlagen wurde. Die Zinnsäure ist hier das Schutzkolloid. Sie schützt das Gold vor dem Flocken durch Elektrolyte und macht es peptisierbar; wie sich das Gel der Zinnsäure, mit Ammoniak befeuchtet, leicht in Wasser peptisiert, so auch der Goldpurpur. Eine gealterte Zinnsäure ist aber, wie aus Tab. 162, S. 810, hervorgeht, nicht imstande, schützend zu wirken.

Lottermoser[4]) hat mit Zinnsäure als Schutzkolloid auch die Sole anderer Metalle (des Kupfers, Silbers, Quecksilbers und Wismuts) bereitet, und *L. Wöhler*[5]) hat darauf hingewiesen, daß die rote Farbe, die bei der Reduktion von Platinlösungen mit Zinnchlorür eintritt, auf der Bildung eines mit Zinnsäure geschützten kolloiden Platins beruht. Er macht auch auf den merkwürdigen Umstand aufmerksam, daß, wie Platin und Gold, auch Silber bei seiner Reduktion in Stannosalzlösung eine unbeständige rote Färbung gibt, die wiederum auf kolloides Silber zurückzuführen ist (vgl. die rote Farbe hochdisperser *Carey Leascher* Sole S. 698).

---

[1]) *Alexander*, Kolloidzeitschr. **4**, 86 (1909).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 80 (1894).
[3]) Lieb. Ann. **301**, 361 (1898).
[4]) Über anorganische Kolloide. Stuttgart 1901. S. 53 u. folg.
[5]) Kolloidzeitschr. **2**, Supplementh. 1, III (1907); **7**, 243 (1910).

Das Kieselsäuresol scheint im allgemeinen weniger geneigt zu sein, eine Schutzwirkung auszuüben[1]). Allerdings beschreibt *Küspert*[2]) eine gewisse Schutzwirkung mit Wasserglaslösungen, und Graf *Schwerin*[3]) gibt an, daß die elektrolytisch gereinigten, möglichst elektrolytfreien Kieselsäuresole Metallsole, die in ihnen durch Reduktion oder elektrisches Zerstäuben erzeugt werden, beständiger machen; allerdings handelt es sich beim Gold um ein blaues Sol.

Reaktionen und Katalysen der mit Schutzkolloiden hergestellten Metallsole.

Wie schon erwähnt, sind Reaktionen und Katalysen durch geschützte Metallsole in der präparativen organischen Chemie wichtig; es gilt dies namentlich von Reduktionen mit Hilfe von Palladiumwasserstoffsolen. Man braucht hierzu, wie gleichfalls schon bemerkt wurde, nicht vom fertigen Palladiumwasserstoffsol auszugehen, sondern erreicht eine wirksame Reduktion, wenn man Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumsolen auf den zu hydrierenden Stoff einwirken läßt; bisweilen genügt es, den Wasserstoff durchperlen zu lassen, häufiger ist es nötig, das Reaktionsgemisch mit Wasserstoff zu schütteln. So wird Nitrobenzol in alkoholischer Lösung in Anwesenheit von Palladiumsol bei Zimmertemperatur zu Anilin reduziert, wenn man Wasserstoff durchleitet[4]). Von weiteren Stoffen, die so hydriert werden können, seien nur Fumarsäure[5]), Äthylen[6]) und namentlich die Seifen[7]) und Ester[8]) ungesättigter Fettsäuren genannt; die Fette verwendet man dabei in einer mit Gummi arabicum hergestellten Emulsion[9]). Der Wasserstoff läßt sich auch gasvolumetrisch bestimmen, indem man das zu untersuchende Gasgemisch mit einer Lösung schüttelt,

---

[1]) *Zsigmondy*, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 699 (1901).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2815, 2816, 4066, 4070 (1902).
[3]) D.R.P. Nr. 285025 u. 295222.
[4]) *Paal* u. *Amberger*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1406, 2414 (1905).
[5]) *Paal* u. *Gerum*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 2273 (1908).
[6]) *Paal* u. *W. Hartmann*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 2239 (1909).
[7]) *Paal* u. *K. Roth*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 2282 (1908).
[8]) *Paal* u. *K. Roth*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 1541 (1909).
[9]) Über weitere Reduktionen, auch anorganischer Stoffe, siehe *Paal* u. *Gerum*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 1553 (1909); *Paal* u. *W. Hartmann*, ebendort **42**, 3931 (1909); *Paal* u. *Oehme*, ebendort **46**, 1297 (1913); *Paal*, *W. Hartmann* u. *Brünjes*, ebendort **47**, 2202 (1914); *Paal* u. *Büttner*, ebendort **48**, 220 (1915); *Paal* u. *Hohenegger*, ebendort **48**, 275 (1915).

die außer Palladium einen rasch reduzierbaren Stoff enthält; als solcher hat sich Pikrinsäure bewährt[1]).

Palladium ist nicht das einzige Platinmetall, das in dieser Weise den Wasserstoff zu aktivieren vermag; auch mit geschützten Platin- und Iridiumsolen lassen sich ähnliche Reduktionswirkungen erzielen, nur daß sie auf das Gewicht des Metalls berechnet schwächer wirken. Viel geringer ist die Aktivierung bei Osmium- und Silbersolen, bei Gold- und Kupfersolen wurde keine beobachtet[2]).

Die *Paalschen* Sole sind für die Reduktion nur in neutraler oder alkalischer Lösung zu gebrauchen, da sie in saurer zu unbeständig sind. Um diesen Mangel zu beheben, verwendet *Skita*[3]) Palladiumsole, die mit Gummi arabicum geschützt sind. Bei manchen reduzierbaren Stoffen, wie den Aldehyden und Ketonen, ist es nicht erforderlich, das fertige Palladiumsol zuzugeben. Man kann es bei der Reduktion entstehen lassen: Eine gummihaltige Lösung von Palladiumchlorür wird mit der wäßrig-alkoholischen Lösung des organischen Stoffes gemischt und Wasserstoff eingeleitet. Andere wasserstoffhaltige Stoffe eignen sich nicht zum Erzeugen des Sols. Bei diesen muß man das fertige Palladium- oder Platinsol von vornherein zugeben[4]).

Von anderen Reaktionen dieser Sole verdienen folgende erwähnt zu werden. Auch Azetylen wird von Palladiumsolen reichlich adsorbiert und erfährt an den Micellen verwickelte Umsetzungen[5]). Ähnlich verhält sich Platinsol, während an Iridium- und Osmiumsolen keine Adsorption dieses Gases beobachtet wurde[6]). Eine Oxydationsreaktion, die untersucht wurde, ist die des CO zu CO_2 durch die Sole des Palladiums, Platins, Iridiums und Osmiums[7]). *Paal* macht darauf aufmerksam, daß es schwer angeht, diesen Vorgang allgemein mit *Heinr. Wieland*[8]) als Hydratation und nachfolgende Wasserstoffentziehung zu deuten. Für Palladium konnte *Heinr. Wieland* ja zeigen, daß CO_2 auch bei Abwesenheit von Sauerstoff aus CO gebildet wurde, und erklärte dies auf Grund einer Reaktion

---

[1]) *Paal* u. *W. Hartmann*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 243 (1910).

[2]) *Paal* u. *Gerum*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 2209 (1907); *Paal* u. *A. Schwarz*, ebendort **48**, 994, 1202 (1915); **51**, 640 (1918).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 1627 (1919); *Skita* u. *H. H. Franck*, ebendort **44**, 2862 (1911).

[4]) *Skita* u. *W. A. Meyer*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 3579 (1912); siehe auch ebendort **45**, 3589 (1912).

[5]) *Paal* u. *Hohenegger*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 2684 (1910).

[6]) *Paal* u. *A. Schwarz*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **48**, 1195 (1915).

[7]) *Paal*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **49**, 548 (1916).

[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 679 (1912).

$$CO + H_2O = C\begin{matrix}H\\<\\O\end{matrix}OH = CO_2 + H_2,$$

also einer Hydratation zu Ameisensäure und einer Entziehung des Wasserstoffs durch das Palladium. Es steht nichts im Wege, diese Erklärung auch für die Sole des Palladiums und Platins beizubehalten, da sie Wasserstoff zu aktivieren imstande sind; aber für die Sole des Iridiums und Osmiums, bei denen das nicht oder kaum der Fall ist, möchte man eher an eine unmittelbare Oxydation des *CO* durch Sauerstoff denken.

Die Knallgaskatalyse durch Palladium- und Platinsole ist gleichfalls von *Paal* und seinen Mitarbeitern[1]) verfolgt worden. Da sie *Ernst* auch für ein ungeschütztes, nach dem *Bredigschen* Verfahren bereitetes Platinsol untersucht hat (vgl. S. 687), so möchte ein Vergleich manches über den Einfluß der Schutzwirkung lehren. Leider sind die Versuche nicht umfangreich genug, daß man Sicheres darüber auszusagen vermöchte, worauf sich die beobachteten Unterschiede zurückführen lassen: Beim ungeschützten Sol ein Maximum der Geschwindigkeit, wenn H_2 und O_2 in den der Reaktion entsprechenden Konzentrationen vorhanden sind, eine Verringerung der Geschwindigkeit, wenn eins der Gase im Überschuß ist; bei den geschützten Solen dagegen eine Beschleunigung der Reaktion durch überschüssig vorhandenen Wasserstoff, eine Verzögerung durch überschüssig vorhandenen Sauerstoff. Deutlich scheint die Tatsache zu sein, daß in geschützten Solen die Geschwindigkeit der Reaktion kleiner ist. Auch *Mc Bain*[2]) gibt dies an, beim Vergleich der Oxydation des Chromchlorürs einmal durch ein ungeschütztes Platinsol, einmal durch ein mit Gelatine geschütztes.

Demgegenüber betont *Rideal*[3]), daß anscheinend die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem gewissen Gehalt an Schutzkolloid ein Maximum aufweist. Er verfolgte die Reduktionsgeschwindigkeit des *Na*-Salzes der Phenylpropiolsäure durch H_2 in Gegenwart von *Pd*- und *Pt*-Solen, die entweder gar nicht oder mit wachsenden Mengen von Gummi arabicum geschützt waren. Das Maximum der Reduktionsgeschwindigkeit wurde beim *Pd*-Sol beobachtet, wenn 1—2 mg Schutzkolloid auf 10 mg Metall kamen, beim *Pt*-Sol bei etwa 4 mg Schutzkolloid auf 10 mg Metall. *Rideal* möchte

---

[1]) *Paal* u. *W. Hartmann*, Journ. f. prakt. Chemie **80**, 337 (1909); *Paal* u. *A. Schwarz*, ebendort **93**, 106 (1916).

[2]) Die Zersetzung des Chromochlorürs mit kolloidem Platin. Diss., Heidelberg, 1909. S. 57—58.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 749 (1920).

mit *Bancroft*[1]) dies Maximum dadurch erklären, daß die Schutzkolloide, wie gleich zu erörtern sein wird (vgl. S. 824), auch peptisierend wirken und so die für die Katalyse maßgebende Grenzfläche vergrößern. Dadurch, daß sich dieser begünstigende Einfluß über einen hemmenden lagert, kommt das Maximum zustande. Eine hemmende Wirkung ist nach den oben angeführten Tatsachen wahrscheinlich, allein schon weil Schutzkolloid wohl adsorbiert wird und an der Grenzfläche, sei es durch Verdrängung der reagierenden Stoffe, sei es durch Verlangsamung der Diffusion die Reaktionsgeschwindigkeit zu verringern geneigt ist.

Auch der Vergiftung durch Fremdstoffe begegnet man wieder bei den geschützten Metallsolen; recht ausgeprägt ist die durch Quecksilber bei der Knallgaskatalyse und den Reduktionsvorgängen, und zwar wirkt sowohl metallisches Quecksilber wie auch Quecksilberoxyd[2]). Stets gelangen sie in kolloider Verteilung zur Wirkung, denn, wie gleich zu erörtern sein wird (vgl. S. 828), gehen Quecksilber wie Quecksilberoxyd kolloid in Lösung, wenn man sie mit dem durch die protalbinsauren Salze geschützten Sol des Palladiums und Platins schüttelt. Hier hat sich nun recht glücklich die Ursache der Vergiftung auffinden lassen: Das *Hg* amalgamiert sich mit dem Platinmetall und zersetzt dabei dessen Wasserstoffverbindung oder verhindert ihre Bildung. Dies läßt sich unmittelbar dadurch zeigen, daß aus einem Sol des Palladiumwasserstoffs durch Quecksilber der Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird[3]). Es ist also offenbar bei der Knallgaskatalyse wie bei den Reduktionsvorgängen die Bildung der Metallwasserstoffverbindung Voraussetzung für die Katalyse. Der Zerfall des Wasserstoffperoxyds unter dem Einfluß der genannten Sole wird durch Quecksilber nicht sichtlich beeinflußt, ein Zeichen, daß bei ihm die Adsorption des Wasserstoffs für die Reaktion nicht entscheidend ist.

Die peptisierende Wirkung hydrophiler Sole.

Manche hydrophile Sole schützen nicht nur eine schon vorhandene disperse Verteilung, sie sind auch wirksame Peptisatoren, mit deren Hilfe man mit einem verhältnismäßig kleinen Aufwand mechanischer Energie Stoffe in Massen fein dispers verteilen kann. Dies ist namentlich von den Seifen bekannt. Man kann es besonders deutlich beobachten, wenn

---

[1]) Journ. Phys. Chem. **20**, 85 (1916).

[2]) *Paal* u. *W. Hartmann*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **51**, 711 (1918); über die Wirkung anderer Metalloxyde als des *HgO* siehe *Paal* u. *W. Hartmann*, ebendort **51**, 894 (1918).

[3]) *Paal* u. *Steyer*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **51**, 1743 (1918).

erst bei der Wechselwirkung zwischen den zu dispergierenden Stoffen und dem Dispersionsmittel die Seife entsteht. So stellte *Donnan*[1]) folgenden Versuch an: Er benutzte eine stalagmometerähnliche Pipette, deren unteres Ende nach oben umgebogen und in eine Spitze ausgezogen war. Die Pipette war mit der zu dispergierenden Flüssigkeit, einem Öl, gefüllt, die Spitze tauchte in ein Gefäß, das das Dispersionsmittel — Wasser oder eine schwach alkalische wässerige Lösung — enthielt. Wenn das Öl fettsäurehaltig war, so wurde in alkalihaltigem Wasser die zwischen zwei Marken der Pipette enthaltene Ölmenge in viele Tropfen emulgiert, nicht aber, wenn das Öl möglichst säurefrei war.

Tabelle 163.

Einfluß von Seife auf das Emulgieren von Öl.

Zu dispergierender Stoff	Tropfenzahl in reinem Wasser	Tropfenzahl in 0,001-norm. *NaOH*-Lösung
Gereinigtes, neutrales Olivenöl .	55	58
Käufliches, saures Olivenöl . .	58	331

Die bei der Wechselwirkung von Fettsäure und Alkali an der Grenzfläche entstehende Seife verkleinert die Grenzflächenspannung stark (vgl. S. 737) und bedingt das Entstehen kleiner Tropfen. Diese Tropfen fließen nicht zusammen, weil die Seifenschicht an der Grenzfläche als Schutzkolloid wirkt. Ja, die adsorbierte Seifenschicht ist jeder Vergrößerung der Grenzfläche günstig, sie legt sie gewissermaßen fest; denn die Grenzflächenspannung ist klein, und wenn durch eine mechanische Einwirkung Dellen, Einschnürungen u. dgl. in der zu dispergierenden Flüssigkeit entstehen, so gleichen sich diese eben wegen der geringen Spannung nicht aus. Ja, man kann mit *Donnan* einen Einfluß annehmen, der dem Zusammenfließen der Tropfen geradezu entgegenwirkt, sie sogar noch weiter aufteilt. Dies ist namentlich bei Seifenlösungen und ähnlichen Halbkolloiden statthaft, bei denen die Micellen so klein oder so biegsam gestaltet sind, daß man eine verhältnismäßig leicht bewegliche umhüllende Schicht als Schutzschicht annehmen darf. Die Grenzflächenspannung der von Seifenlösung bedeckten Flüssigkeitsoberfläche ist kleiner als die an Seifenlösung freie oder an ihr ärmere Grenzfläche. Stoßen zwei Tropfen zusammen, so wird zwischen ihnen die Konzentration des adsorbierten Schutzkolloids, etwa der Seife, erhöht; dort wird die Grenzflächenspannung noch weiter er-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 42 (1899).

niedrigt. Die größere Grenzflächenspannung an anderen Stellen der Grenzfläche bedingt, daß Grenzflächenteilchen von Orten der niedrigen Spannung zu den Orten der höheren Spannung hinströmen. Dies bedeutet eine erhöhte Abstoßung der Tropfen, ein Vertiefen und verstärktes Einschnüren etwa entstandener Dellen.

Läßt man statt der verdünnten Alkalilösung von vornherein eine Seifenlösung auf eine reine Flüssigkeit, wie Öl oder dgl., einwirken, so liegen die Verhältnisse durchaus ähnlich. Denn jetzt bedingt die Adsorption der Seife die Erniedrigung der Grenzflächenspannung und alles, was daraus folgt. Durch Hydrolyse entstehen auch kleine Mengen Fettsäure in der Seifenlösung, die vom Öl gelöst werden können. Es läßt sich durch Schütteln mit Toluol Fettsäure aus der Seifenlösung entfernen[1]). Solange ein Gleichgewicht zwischen der Seife und der aus ihr abgespaltenen Fettsäure besteht, kann aber dieser Umstand nichts an dem endgültigen Zustand ändern, der durch die Einwirkung der Seife auf die Grenzfläche Öl-wäßrige Lösung bedingt ist.

Auf diesem Peptisieren beruht die Waschwirkung der Seifenlösungen[2]). Es werden die Verunreinigungen, namentlich Fette, aber auch feste Teilchen, die wegen ihrer fettigen Beschaffenheit oder auch ohne diese an dem zu waschenden Gegenstand haften, in der eben erörterten Weise von der Seife peptisiert und dadurch entfernt. Das mechanische Behandeln, Reiben, Walken u. dgl., dient dazu, die feine Verteilung der Verunreinigungen zu erreichen, die dann durch die adsorbierte Seifenschicht festgelegt wird. Die starke Schaumbildung ist gleichfalls günstig. Die peptisierten Teilchen gehen zum Teil an die Grenzfläche Flüssigkeit - Luft und können so nicht leicht wieder mit dem gereinigten Gegenstand in Berührung kommen.

Die früher vielfach erwogene chemische Theorie der Waschwirkung der Seife, die eine Hydrolyse der Fette durch den Alkaligehalt der Seifenlösungen annahm, darf als widerlegt gelten. Einmal spricht dagegen die nach den Versuchen *Mc Bains* bewiesene geringe Alkalikonzentration der Seifenlösungen (vgl. S. 775), die gar nicht zu einer raschen Verseifung ausreicht. Dann zeigte *Spring*[2]), daß sorgfältig durch Behandeln mit Benzol

[1]) Siehe namentlich *Reychler*, Kolloidzeitschr. **12**, 277 (1913).

[2]) Vor allem *Spring*, Bull. d. l. Soc. chim. d. Belg. **24**, 17 (1910); Kolloidzeitschr. **4**, 161 (1909); **6**, 11, 109, 164 (1910); *Reychler*, loc. cit. unter[1]); dann auch *Hillyer* [Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 511 (1903)] u. a. Siehe die zusammenfassende Darstellung von *F. Goldschmidt*, Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette. Leipzig 1911. Bd. III, S. 396, namentlich S. 433 u. folg.

von Fett befreiter Ruß und Eisenoxyd, die in Wasser suspendiert werden können, beim Filtrieren durch Papierfilter von diesen zurückgehalten werden. Durch Abwaschen der Filter mit Seifenlösung lassen sich Ruß wie Eisenoxyd glatt entfernen, weil die Teilchen peptisiert werden. Also eine Waschwirkung, ohne daß irgendetwas Fetthaltiges in Frage käme. Die Bedeutung dieser *Springschen* Versuche wird dadurch nicht verringert, daß sie nach *P. Ehrenberg* und *K. Schultze*[1]) in verschiedener Hinsicht anders aufzufassen sind. Das Benetzbarwerden des Rußes durch Behandeln mit Benzol beruht weniger darauf, daß fettartige Verunreinigungen entfernt werden, als vielmehr auf der Entfernung adsorbierter Luftschichten; man kann den Ruß auch benetzbar machen, wenn man ihn stark zusammenpreßt und so die Lufthäute entfernt. Ferner betrachtet *Spring* das Haften der Rußteilchen am Filter zu einseitig als Adsorption durch die Filterfasern, das Wegwaschen durch die Seifenlösung zu einseitig als verdrängende Adsorption: Die Adsorption der Seife durch den Ruß soll so stark sein, daß sie die Verbindung zwischen Ruß und Papier löst. Dem entspricht es nach *Spring*, daß auch von vornherein mit Seife versetzte Rußsuspensionen glatt durch den Filter gehen. Wie *P. Ehrenberg* und *K. Schultze* zeigen, kommt noch eine Siebwirkung des Filters in Betracht: Man kann überaus hochdisperse Rußsuspensionen herstellen, die auch ohne Seife durch das Filter gehen, wenn man nur äußerst feine Rußteilchen nimmt, z. B. die, die am Schaum von Rußsuspensionen sitzen. Die Adsorption der Seife ist natürlich wichtig, aber sie wirkt nicht nur unmittelbar und verhindert das Anlagern der Rußteilchen am Papier, sondern auch insofern, als sie die gröberen Teilchen in ihre Einzelmicellen peptisiert; die feiner gewordenen Micellen gehen jetzt durch das Filter, während die ursprünglich vorhandenen gröberen durch die Filterporen zurückgehalten wurden.

Nicht minder schlagend ist die Widerlegung durch folgende Versuche *Reychlers*[2]): Er stellte die Cetylsulfonsäure $C_{16}H_{33}SO_3H$ und ihre Alkalisalze her. Deren wäßrige Lösungen haben große Ähnlichkeit mit Seifenlösungen: sie schäumen reichlich, zeigen starke Leitfähigkeit, scheiden sich beim Aussalzen in der Form von Gallerten aus, u. a. m. Zum Unterschied von den Seifen ist die Cetylsulfonsäure selbst nicht so schwer löslich wie die höheren Fettsäuren, sondern gibt eine seifenähnliche kolloide Lösung. Diese Lösung — gewissermaßen eine saure Seifenlösung — übt eine Waschwirkung aus wie eine von gewöhnlicher Seife. Es kommt also nicht auf eine Reaktion des Alkalis an.

---

[1]) Kolloidzeitschr. **15**, 183 (1914).
[2]) Kolloidzeitschr. **12**, 278 u. folg. (1913).

Von anderen stark schützend wirkenden Kolloiden, die auch leicht peptisierend wirken können, seien noch die Natriumsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure erwähnt. Man kann mit ihrer Hilfe leicht Quecksilberoxyd und die Hydroxyde des Eisens, Zinks und Kupfers kolloid in Lösung bringen. Ähnlich kann man mit einem geschützten Metallsol, wie dem durch protalbinsaures Natrium geschützten Palladiumsol, diese Oxyde und Hydroxyde peptisieren. Wie diese Oxyde kann man auch durch Schütteln mit einem derartigen Palladiumsol metallisches Quecksilber selbst kolloid in Lösung bringen, was mit den Solen des protalbinsauren Salzes allein nicht glückt. Das Metall legiert sich dabei mit dem Quecksilber[1]). Ebenso erhält man die kolloide Lösung von Goldamalgam, wenn man ein *Paalsches* Goldsol mit Quecksilber schüttelt[2]).

Auch die Humussäuren und ihre Salze gehören zu der Gruppe peptisierender Kolloide. Sie sind technisch wichtig, denn ihre Anwesenheit ermöglicht das keramische Verfahren des Tongießens. Dies besteht darin, daß man Tone und Kaoline, die Humusstoffe enthalten[3]), mit etwas Alkali zu leicht flüssigen Breien anrühren und in Gipsformen gießen kann. Nach *Neubert*[4]), der namentlich diese Erscheinungen aufgeklärt hat, muß man mit folgenden Vorgängen rechnen: Einmal mit der vielfach (vgl. S. 652) berührten suspendierenden Wirkung adsorbierter OH'-Ionen auf negative Teilchen. Es ließ sich unmittelbar die Aufnahme der OH'-Ionen in kleinen Konzentrationen nach der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme nachweisen, ferner, daß die Adsorption durch die Gegenwart der Humusstoffe begünstigt wird; — dies war übrigens auch der Fall, wenn man Alkali statt durch reine Kohle durch Kohle + Humusstoffe adsorbieren ließ —. Die Humussäuren und die aus ihnen durch Einwirkung des Alkalis entstehenden Salze wirken gleichfalls peptisierend wie die Seifen. Sie sind insofern noch besonders notwendig, weil sie, anfänglich als trockene Gele die Tonteilchen durchsetzend, erst die Vorbedingung bilden, daß gröbere Teilchen weitgehend in kleinere auseinander gesprengt werden. Ohne ihre Anwesenheit kommt es nicht zu einer genügend feinen Aufteilung. Bei größeren Alkalikonzentrationen tritt zunächst ein Versteifen des Ton-

---

[1]) *Paal* u. *W. Hartmann*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **51**, 736, 894 (1918).

[2]) *Paal* u. *Steyer*, Kolloidzeitschr. **23**, 145 (1918); **25**, 21 (1919).

[3]) Über den Nachweis von Kolloiden im Ton auf Grund ihrer Färbbarkeit mit Fuchsin siehe z. B. *Endell*, Kolloidzeitschr. **5**, 244 (1909).

[4]) Kolloidchem. Beihefte **4**, 261 (1913); siehe ferner auch *H. Hirsch*, Tonindustrie-Zt. 1904, S. 492; *M. Böttcher*, Über die Verflüssigung des Tons durch Alkali. Diss., Dresden, 1908; *Spangenberg*, Zur Erkenntnis des Tongießens. Diss., Darmstadt, 1910.

breies ein. Hierfür sind zwei Umstände maßgebend. Einmal, daß bei hohen Alkalikonzentrationen die negativen Tonteilchen doch ausgeflockt werden (vgl. S. 579); dann aber wird der Flüssigkeit Wasser entzogen, weil größere, im Innern der Tonteilchen liegende Mengen von Humusstoffen quellen. Diese Einwirkung auf tiefer liegende Schichten bedingt nun auch die merkwürdige Rückverflüssigung, die auf das Versteifen folgt. Es kann das aus dem Innern nachgelieferte, reichliche Alkalihumat die Tonteilchen wieder peptisieren, und durch die Wechselwirkung des Alkalis mit diesen tiefer liegenden Humusteilchen nimmt auch die Alkalikonzentration ab und entfernt sich aus dem Gebiet, in dem sie merklich koagulierend wirkt. Bei noch größerer Alkalikonzentration bleibt der Brei steif. Es können eben nicht mehr genügend Humusstoffe nachgeliefert werden, die humussauren Salze bleiben bei diesen Konzentrationen nicht adsorbiert, sondern treten in Lösung, und es verschwindet nicht mehr genügend Alkali, daß man sich aus dem Gebiet der Flockungskonzentration entfernen könnte.

Daß anscheinend nur eine verhältnismäßig beschränkte Zahl hydrophiler Sole diese peptisierende Wirkung ausübt, hat verschiedene Gründe. Einmal setzt diese Wirkung voraus, daß die Grenzflächenspannung stark genug erniedrigt wird; dazu muß die molare Konzentration hoch genug sein, das Molargewicht darf also nicht zu groß sein. Letzteres ist auch deshalb nötig, weil bei einer zu langsamen Diffusion der Teilchen die Adsorption und die oben S. 825 geschilderten Bewegungen an der Grenzfläche nicht rasch genug erfolgen.

Vielleicht sollte man noch bei der peptisierenden und schützenden Fähigkeit der hydrophilen Sole eine völlig andere Eigenschaft mit in Rechnung ziehen, nämlich ihre Verschiebungselastizität (vgl. S. 742). Die gewisse innere Starrheit dieser Sole müßte entschiedener als die gewöhnliche Zähigkeit das Zusammentreten der Teilchen verhindern und aneinander haftende Teilchen durch das Dazwischenlagern sozusagen elastischer Flüssigkeitsschichten voneinander trennen. Dieser Gedanke wird einem gerade durch die ausgesprochen peptisierende und schützende Wirkung der Gelatine nahegelegt, deren Kapillaraktivität keineswegs entsprechend ausgeprägt ist. So heben auch *H. N. Holmes* und *Child*[1]) hervor, daß beim Emulgieren von Petroleum durch Gelatine in Wasser keine Adsorption der Gelatine nachweisbar ist[2]), und daß man mit der gleichen Gelatinemenge sehr

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2049 (1920).

[2]) Beim Emulgieren von Benzol in Wasser mit Hilfe von Seife konnte dagegen *Briggs* [Journ. Phys. Chem. **19**, 210 (1915)] eine Adsorption der Seife an der Grenzfläche nachweisen.

verschieden große Petroleummengen peptisieren kann. Es ist noch nicht untersucht worden, ob eine Beziehung zwischen der Verschiebungselastizität eines Sols und seiner Fähigkeit zu peptisieren und zu schützen besteht, ob sich etwa beide Eigenschaften bei Veränderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration in gleichem Sinne verändern.

Wenn es sich darum handelt, daß eine Flüssigkeit in einer zweiten mit Hilfe eines Peptisators emulgiert wird, so erhebt sich die Frage: Wovon hängt es ab, daß die eine Flüssigkeit Dispersionsmittel, die andere disperse Phase wird? Versuche und Betrachtungen von *Wa. Ostwald*[1]), *Brailsford Robertson*[2]), *Fanto* und *Stritar*[3]), *Bancroft*[4]), *Newman*[5]) und *Freundlich* und *Gann*[6]) führen zu folgendem Bild der Erscheinungen: Die Flüssigkeit, die in einem großen Überschuß vorhanden ist, wird notwendig Dispersionsmittel oder geschlossene Phase. Es gibt aber einen ziemlich ausgedehnten Bereich von Mengenverhältnissen, innerhalb dessen grundsätzlich sowohl die eine wie die andere Flüssigkeit geschlossene Phase werden kann. Das kritische Grenzverhältnis, bei dem die geschlossene Phase dispers wird, weil sich die Tropfen der dispersen Phase zur geschlossenen verschmelzen, kann offenbar erst dann erreicht werden, wenn diese Tropfen sich engstmöglich berühren. Nimmt man gleich große Tropfen an, so ergibt sich dies bei einem Verhältnis der dispersen Phase zur geschlossenen von 74,04 zu 25,96[7]). Zwischen 26 und 74% sind also grundsätzlich beide Emulsionen möglich.

Welche Flüssigkeit bevorzugt Dispersionsmittel wird, hängt namentlich von der Natur und der Menge des Peptisators ab. Dieser soll eine gleichmäßige Hülle um die Tropfen der dispersen Phase bilden. Es ist dann wahrscheinlich, daß diese Hülle ihre konvexe größere Grenzfläche derjenigen Flüssigkeit zuwenden wird, in der sie quellen oder mit der sie chemisch

---

[1]) Kolloidzeitschr. **6**, 103 (1910); **7**, 64 (1910).

[2]) Kolloidzeitschr. **7**, 7 (1910).

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **81**, 564 (1910).

[4]) Journ. Phys. Chem. **17**, 501 (1913); **19**, 275 (1915); der berücksichtigt namentlich auch Versuche von *Holde* [Kolloidzeitschr. **3**, 270 (1908)].

[5]) Journ. Phys. Chem. **18**, 34 (1914).

[6]) Internat. Zeitschr. f. phys.-chem. Biologie **2**, 1 (1915); siehe ferner auch *Groschuff*, Kolloidzeitschr. **9**, 257 (1911); *Briggs*, Journ. Phys. Chem. **19**, 210 (1915): *Briggs* u. *H. Schmidt*, ebendort **19**, 478 (1915); *Briggs*, ebendort **24**, 121 (1920); *Briggs*, *Du Cassé* u. *L. H. Clark*, ebendort **24**, 147 (1920); *M. H. Fischer* u. Frl. *Hooker*, Kolloidzeitschr. **18**, 129, 242 (1916).

[7]) *Wa. Ostwald*, loc. cit. unter[1]); siehe auch *Beijerinck*, Kolloidzeitschr. **7**, 17 (1910).

reagieren kann[1]); eine mehr hydrophile Hülle wird also dem Wasser als geschlossener Phase ihre konvexe Fläche zuzuwenden bestrebt sein, eine mehr hydrophobe der nicht wäßrigen Flüssigkeit als geschlossener Phase (vgl. Fig. 121). In der Tat begünstigen hydrophile Kolloide, wie Gelatine, Gummi u. a., die Entstehung von Emulsionen in Wasser, hydrophobe, wie der Harzseifen[2]), Ruß[3]) u. a., die von Emulsionen in Öl.

Noch ein zweiter Umstand kommt hinzu, wenn der Peptisator nicht in überreichlicher Menge vorhanden ist[4]). Es ist dann günstiger, daß er sich wesentlich in derjenigen Phase befindet, die Dispersionsmittel werden soll. Dann können die Tropfen der dispersen Phase, deren Gesamtvolum als klein angenommen wird, aus einem verhältnismäßig großen Vorrat von Peptisator ihre Schutzhülle durch Adsorption aufbauen. Ist umgekehrt der Peptisator in der Flüssigkeit enthalten, die disperse Phase

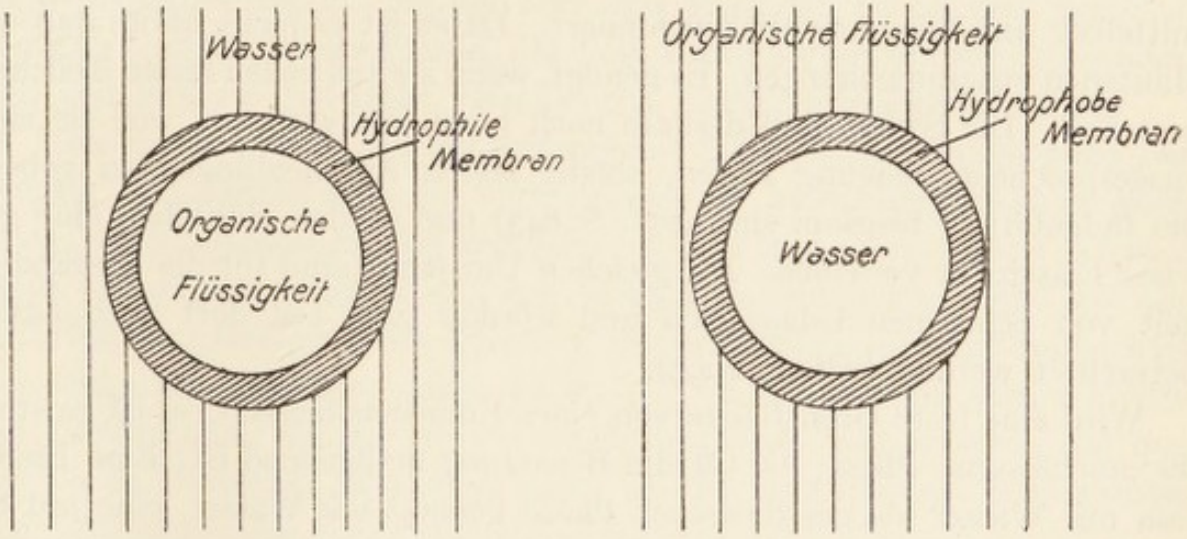


Fig. 121.

werden soll, so steht jedem Tropfen nur die kleine Menge zur Verfügung, die eben von vornherein in ihm vorhanden ist. Auch aus diesem Grunde werden die in Wasser enthaltenen Stoffe, wie Gelatine, Gummi usw., die Entstehung von wäßrigen Emulsionen begünstigen, während die in der nicht wäßrigen Flüssigkeit gelösten Stoffe, wie Harzseifen u. dgl., eben diese Flüssigkeiten zur geschlossenen Phase machen. So kommt es, daß Lösungen von Walrat und anderen Stoffen in Chloroform beim Schütteln mit verdünnten wäßrigen Laugen im Gegensatz zu dem, was man meist

[1]) *Bancroft*, loc. cit. S. 830; *Newman*, loc. cit. S. 830.

[2]) *Holde*, loc. cit. S. 830.

[3]) *Schlaepfer*, Journ. Chem. Soc. **113**, 522 (1918); *W. C. Moore*, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 940 (1919).

[4]) *Freundlich* u. *Gann*, loc. cit., S. 830.

beobachtet, Emulsionen und kolloide Lösungen der wäßrigen Phase in Chloroform als Dispersionsmittel entstehen lassen[1]).

Vorgeschichte und Besonderheiten der Versuchsanordnung sind gleichfalls für das Entstehen der einen oder anderen Emulsion wichtig. So fand *Wa. Ostwald*, daß, wenn man die Emulsion durch kräftiges Verrühren der beiden Flüssigkeiten in einem zylindrischen Gefäß erzeugte, die Flüssigkeit bevorzugt geschlossene Phase wurde, die von vornherein die Wände des Gefäßes benetzt hatte; offenbar weil die Tröpfchen der Flüssigkeit, die die Wand überzog, beim Aufprallen auf die Wand zerflossen, während die der nicht benetzenden Flüssigkeit unverändert abprallten und disperse Phase blieben.

Für die Beständigkeit einer solchen Emulsion ist es, wie *Pickering*[2]) vor allem hervorgehoben hat, wichtig, daß der Peptisator möglichst zähe, ja geradezu feste Häutchen um die Tropfen herum bildet und sie so unmittelbar am Zusammenfließen hindert. Dabei ist es nicht nötig, daß die Häutchen zusammenhängen. Es genügt, wenn sie aus vielen festen Teilchen bestehen. Die Seifen sind deshalb noch besonders wirksam, weil sie eine ausgesprochene Neigung haben, solche festen Abscheidungen zu geben, die fadenförmig biegsam sind (vgl. S. 843) und so den Häutchen eine gewisse Elastizität verleihen. Die gleichen Umstände sind für die Beständigkeit von Schäumen belangreich und werden zum Teil dort noch näher betrachtet werden (vgl. S. 1093).

Wird eine feste Grenzfläche von einer Emulsion benetzt, so ist es stets die geschlossene Phase, die für die Benetzung maßgebend ist: Eine Emulsion mit Wasser als geschlossener Phase benetzt wie Wasser, eine mit Öl als geschlossener Phase wie Öl. Dieser Umstand ist für manche technische Frage, wie z. B. für das Tränken von Holz mit Teerölen, wichtig[3]).

Bei dem Übergang von einer Emulsion von Öl in Wasser zu einer von Wasser in Öl unter Überschreiten des kritischen Grenzverhältnisses treten nach *Brailsford Robertson*[4]) bemerkenswerte Änderungen der Zähigkeit ein. Gerade im kritischen Grenzgebiet steigt die innere Reibung des Öls in Wasser stark an. Die Öltröpfchen drängen sich eben so dicht aneinander, daß nur äußerst feine, ja ultramikroskopische Häutchen der geschlossenen Phase sie voneinander trennen. Die Verschiebung der Flüssigkeitsteilchen in diesen feinen Lamellen erfordert der *Poiseuilleschen* Gleichung nach eine erhebliche Arbeit und bedingt eine hohe Zähigkeit (vgl. auch *Hatschek*,

[1]) *Freundlich* u. *Gann*, loc. cit., S. 830.
[2]) Kolloidzeitschr. **7**, 11 (1910).
[3]) *Wa. Ostwald*, loc. cit., S. 830.
[4]) Loc. cit., S. 830.

S. 745). Sobald aber die Öltröpfchen sich verschmolzen haben und die Emulsion des Wassers in Öl entstanden ist, hat man Wassertropfen, die durch weite, mit Öl gefüllte Zwischenräume getrennt sind, und die Zähigkeit nimmt bei sinkender Menge der wäßrigen Phase bald Werte an, die sich wenig von der des reinen Öls unterscheiden.

Die Umwandlung hydrophiler Sole in hydrophobe.

Wenn man ein hydrophobes Sol durch den Zusatz eines Schutzkolloids so verändert, daß es unempfindlich gegen Elektrolyte wird, daß es sich nach dem Eintrocknen leicht wieder peptisieren läßt, daß es ziemlich zäh ist und schäumt, so heißt das eigentlich nichts anderes, als daß man ein hydrophobes Sol in ein hydrophiles verwandelt. Auch der umgekehrte Vorgang der Umwandlung eines hydrophilen Sols in eine hydrophobes ist wichtig und häufig. Es hat aber den Anschein, als ob man keine allgemeine Ursache angeben kann, die diese Umwandlung hervorruft, sondern daß von Fall zu Fall recht verschiedene Einflüsse maßgebend sind.

Man kennt Stoffe, die ein hydrophiles Sol bzw. eine hydrophile Suspension und Emulsion in ein hydrophobes Sol umwandeln können, genau so wie die Schutzkolloide die hydrophoben Sole in gewissem Sinne in hydrophile umwandeln. Leider hat man diese Erscheinungen so gut wie ausschließlich an Gebilden von durchaus biochemischem Gepräge beobachtet, bei denen die Erklärung nicht leicht ist. In erster Linie gehört hierher die Umwandlung der ausgesprochen hydrophilen Suspensionen, die man bei vielen Bakterien herstellen kann, in die hydrophoben Suspensionen der entsprechenden Agglutininbakterien.

Die Flockung dieser Suspensionen wurde besonders von *Neisser* und *U. Friedemann*[1]), dann von *Bechhold*[2]) und von *Buxton* und seinen Mitarbeitern[3]) untersucht. Die Suspension wird in der Weise hergestellt, daß man die Bakterienkultur in formaldehydhaltigem Wasser aufschwemmt; hierdurch werden die Bakterien getötet. Die Aufschwemmung wird durch mehrfaches Zentrifugieren und immer erneutes Suspendieren oder durch Dialyse gereinigt. Um Agglutininbakterien zu gewinnen, behandelt man die Bakterien erst mit Agglutininserum, d. h. mit dem Serum eines Tieres, das mit diesen Bakterien vergiftet worden ist. Man geht, um ihre Suspension zu erhalten, sonst ebenso vor wie bei den Bakterien.

---

[1]) München. mediz. Wochenschr. **51**, Nr. 11 (1903); **51**, Nr. 19 (1904).

[2]) Loc. cit., S. 588.

[3]) *Buxton* u. *Schaffer*, Zeitschr. f. physik. Chem. **57**, 44 (1907); *Buxton* u. *Teague*, ebendort **57**, 64 u. 76) 1907).

Wie ausgesprochen die Umwandlung der hydrophil sich verhaltenden Suspension der Bakterien in die hydrophobe Suspension der Agglutininbakterien ist, geht aus der nachfolgenden Tabelle hervor. Sie ist Versuchen von *Bechhold* an Typhusbakterien entnommen, und zwar bedeuten die Zahlen Koagulationswerte in Millimol i. L., die nötig sind, um die Bakteriensuspension in 24 Stunden bei 37^0 zu flocken.

Tabelle 164.

Vergleich der Koagulation von Typhusagglutininbakterien mit der von gewöhnlichen Typhusbakterien.

Elektrolyt	Ko. W. der Bakterien (Millimol i. L.)	Ko. W. der Agglutininbakterien (Millimol i. L.)
$NaCl$	∞	25
$NaNO_3$	—	25
$\frac{Na_2SO_4}{2}$	—	55
KOH	∞	∞
HCl	0,5	1
$HCOOH$	1	1
$AgNO_3$	25	1
$MgSO_4$	∞	1,3
$CaCl_2$	∞	2,3
$BaCl_2$	∞	2,5
$Ni(NO_3)_2$	—	1,3
$HgCl_2$	1,3	0,25
$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0,08	0,08
$\frac{Fe_2(SO_4)_3}{2}$	0,2	0,04

Bei einer Bakterienemulsion flocken Alkali- und Erdalkalisalze nicht, nur die Salze der Erd- und Schwermetalle und die Säuren recht stark; das ist ein Verhalten, wie es bei einem hydrophilen Sol vorkommen kann (vgl. S. 849). Dagegen zeigen die Agglutininbakterien ein Bild, das weitgehend dem der hydrophoben Sole entspricht (vgl. Tabelle 112, S. 576): Hervortreten der Adsorbierbarkeit und Wertigkeit, angenähert gleich starke Wirkung äquivalenter Mengen, keine Flockung durch Alkali, merklich stärkere durch $H^{\cdot}$-Ion und durch die Ionen der Schwermetalle.

Auch bei den Flockungsversuchen von *Buxton* und *Teague*[1]) mit Farbstofflösungen äußert sich der mehr hydrophile Charakter der Agglutininbakteriensuspensionen darin, daß sie bei merklich kleineren Konzentrationen geflockt werden als die Bakteriensuspensionen.

Bei den Agglutininbakterien beobachtet man ferner unregelmäßige Reihen (vgl. S. 588), nicht nur mit Aluminium- und Eisensalzen, sondern auch mit Säuren. Dieser Fall ist bei anderen negativen hydrophoben Solen noch nicht gefunden worden, wohl aber das Gegenstück, die unregelmäßige Reihe mit OH'-Ionen bei einem positiven Sol, wie dem des Fe_2O_3 (vgl. S. 589). Bei der starken Adsorption und aufladenden Wirkung des H'-Ions ist dies Verhalten durchaus zu erwarten.

Es ist nicht sicher bekannt, wie das Agglutinin eigentlich wirkt. Seine Aufnahme durch die Bakterien entspricht ganz den Regeln der Adsorption. Nur ist die Adsorption ausgesprochen spezifisch, wie man sie bisher bei nichtbiologischen Adsorptionen noch nicht hat verwirklichen können (vgl. S. 740). Ob die Aufnahme des Agglutinins an sich genügt, um den Bakterienhüllen hydrophobe Eigenschaften zu erteilen, oder ob sich an die Aufnahme eine chemische Reaktion anschließt, die diese Umwandlung erst hervorruft, steht dahin. Man könnte daran denken, die Agglutininwirkung als eine Sensibilisierung aufzufassen (vgl. S. 799). Das spezifische Verhalten könnte dann auf eine besondere räumlich-geometrische Gestaltung der Bakterienoberfläche und der Agglutininteilchen zurückgehen[2]). Im Falle einer Sensibilisierung wäre zu erwarten, daß die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Agglutininbakterien kleiner wäre als die der ursprünglichen Bakterien.

Daß die Micellen eines hydrophilen Sols durch eine chemische Umwandlung hydrophob werden können, dafür bieten die Eiweißsole gute Beispiele. Wenn man eine verdünnte, schwach saure, aber sonst möglichst elektrolytfreie Lösung von Eieralbumin z. B. erhitzt, so wird sie trübe, opalesziert, weil die Eiweißteilchen denaturiert werden. Es ist dieses Denaturieren, wie gleich zu erörtern sein wird, ein chemischer Vorgang, bei dem das Eiweiß wohl eine innere Umlagerung erfährt. Das Sol der denaturierten Eiweißteilchen ist nun im Gegensatz zum ursprünglichen Eiweißsol ausgesprochen hydrophob, so daß es bereits durch die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle geflockt wird. Schon *Hardy*[3]) hat dies beob-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 489 (1907).

[2]) *Diesselhorst* u. *Freundlich*, Internat. Zeitschr. f. phys.-chem. Biologie **3**, 54—55 (1916).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 385 (1900).

achtet; eingehendere Versuche stammen namentlich von Frl. *Chick* und *C. J. Martin*[1]).

Allerdings zeigt das Sol des denaturierten Eiweißes noch Eigenschaften, die an die des hydrophilen ursprünglichen Sols erinnern und durch die es sich von den regelrechten hydrophoben Solen unterscheidet. So äußert sich die amphotere Natur des Eiweißes deutlich darin, daß man durch bloße Veränderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration einen isoelektrischen Punkt der denaturierten Eiweißmicellen bestimmen kann, sowohl auf Grund der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit, wie des Flockungsoptimums (vgl. S. 787). Er ergibt sich bei denaturiertem Serumalbumin zu etwa $3{,}8 \cdot 10^{-6}$, während das natürliche Serumalbumin einen Wert von $2 \cdot 10^{-5}$ hat. Das denaturierte Eiweiß ist also weniger sauer als das ursprüngliche. Bei den gewöhnlichen hydrophoben Solen, wie denen der Metalle, der Sulfide usw., gelingt es bekanntlich nicht, mit $H^{\cdot}$-Ionen umzuladen und nach dem von *L. Michaelis* ausgearbeiteten Verfahren einen isoelektrischen Punkt zu bestimmen.

Bei den Solen des denaturierten Eiweißes macht sich nun aber auch der Umstand geltend, daß, wie bei den gewöhnlichen hydrophoben Solen, das $H^{\cdot}$-Ion nicht allein für die Flockung der Teilchen maßgebend ist, sondern auch andere anwesende Kationen und Anionen; so verschieben wirksame Kationen — hochwertige, wie $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, und solche der Schwermetalle, wie $Cu^{\cdot\cdot}$-, $Ni^{\cdot\cdot}$-Ionen — das Flockungsoptimum nach der basischen Seite, d. h. in das Gebiet der kleineren $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration, wirksame Anionen, wie SO_4'', CNS' u. a., nach der sauren Seite in das Gebiet der größeren $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration[2]). Das ganze Verhalten ist auch wiederum durchaus dem ähnlich, das früher (vgl. S. 362) gelegentlich der elektrosmotischen Versuche von *Bethe* und *Toropoff* an Eiweißmembranen beschrieben wurde.

Es ist noch nicht geprüft worden, wieweit diese Verschiebung des Flockungsoptimums allgemein mit der Verschiebung des isoelektrischen Punktes des denaturierten Eiweißstoffes parallel geht, wie man ihn auf Grund der Kataphorese feststellen kann (vgl. S. 782); und dann, ob der isoelektrische Punkt der natürlichen, nicht denaturierten hydrophilen Sole des Eiweißes und anderer Stoffe eindeutig eine Funktion des $H^{\cdot}$-Ions ist, und ob er nicht auch, wie der des Sols des denaturierten Eiweißes, von der Natur anderer anwesender Ionen abhängt. Sollte sich ein ähnlicher Einfluß geltend machen, wie bei den Solen des denaturierten Eiweißes,

[1]) Journ. of Physiol. **45**, 261 (1912); Kolloidchem. Beihefte **5**, 101 u. folg. (1913).

[2]) *L. Michaelis* u. *Rona*, Biochem. Zeitschr. **94**, 225 (1919).

so wäre die auf S. 784 wiedergegebene Betrachtung und die Formel von *L. Michaelis* nicht streng richtig, da sie ja die eindeutige Abhängigkeit von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration voraussetzt.

Diesseits wie jenseits des isoelektrischen Punktes, bei kleinen OH'- wie $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen, werden die denaturierten Eiweißteilchen peptisiert, und zwar, wie bei den hydrophoben Solen, durch OH'-Ion zu einem negativen, durch $H^{\cdot}$-Ion zu einem positiven Sol[1]). Bei dem negativen kommt es für die Flockung durch Elektrolyte namentlich auf die Adsorbierbarkeit und Wertigkeit der Kationen an, bei dem positiven auf die entsprechenden Eigenschaften der Anionen. Es entspricht wiederum dem Verhalten der hydrophoben Sole, daß die koagulierenden Ionen, namentlich die besonders wirksamen, in größerer Konzentration die Teilchen wieder umladen: Stark absorbierbare und mehrwertige Kationen machen das OH'-ionenhaltige, ursprünglich negative Sol wieder positiv, stark absorbierbare und mehrwertige Anionen das $H^{\cdot}$-ionenhaltige, ursprünglich positive Sol wieder negativ unter erneutem Dispergieren der Teilchen. Dieses Umladen und erneute Peptisieren scheint bei solchen Eiweißsolen besonders leicht vor sich zu gehen. Selbst einwertige anorganische Ionen, wie etwa Chlorion, sind dazu glatt imstande. Dabei kommt es stark auf die chemische Natur der Teilchen an. So fanden Frl. *Chick* und *J. C. Martin*[2]), daß sich denaturierte Teilchen von Serumalbumin schon bei kleinen Konzentrationen verschiedener Anionen, z. B. eben durch Cl'-Ion, wieder aufladen und dispergieren lassen, während dies bei denaturierten Teilchen von Eieralbumin weniger leicht geht, und jedenfalls mehrwertige Anionen dazu erforderlich sind. Beispiele für den stark peptisierenden Einfluß von Anionen auf die Micellen von Solen, die aus Eiweiß bestanden oder solches enthielten, sind schon früher berührt worden (vgl. S. 804), besonders auch bei den Albumin-Fe_2O_3-Solen. Es entsprechen diesen Erfahrungen ganz die eben (S. 836) erwähnten Ergebnisse von *L. Michaelis* und *Rona*: Wirksame Kationen koagulieren in schwach alkalischer Lösung stark; in diesen peptisieren die wirksamen Anionen, während sie erst in saurer Lösung auch koagulieren.

Von wichtigen, in der Natur vorkommenden Vorgängen beruht sowohl die Gerinnung der Milch wie die des Blutes im Grunde auf nichts anderem, als daß eine hydrophile Emulsion bzw. ein hydrophiles Sol in ein hydrophobes umgewandelt wird.

---

[1]) *Hardy*, loc. cit., S. 835; Frl. *Chick* u. *C. J. Martin*, loc. cit., S. 836.

[2]) Journ. of Physiol. **45**, 276 u. folg. (1912); Kolloidchem. Beihefte **5**, 117 u. folg. (1913).

Es ist schwer, bei der Milch auf Grund der bisherigen Untersuchungen ein klares Bild der zu berücksichtigenden Vorgänge im einzelnen zu gewinnen: Als peptisierend kommen hydrophile Kolloide (Eiweißstoffe wie Kaseine u. a.) in Betracht; ferner auch Salze wie Zitrate. Die hydrophilen Hüllen werden wohl durch chemische Eingriffe, die das Gepräge von Fermentreaktionen haben, wie z. B. durch die Einwirkung von Lab, in mehr hydrophobe verwandelt, und mehrwertige Kationen, wie das in der Milch vorhandene $Ca^{\cdot\cdot}$-Ion, bedingen dann die Koagulation. Die Bindung des Kalziums an das Kasein und eine etwaige Verschiebung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration sind wahrscheinlich bei diesen Vorgängen auch nicht zu vernachlässigen. Den Dispersitätsgrad der Fettröpfchen in der Milch und ihren Einfluß auf deren Eigenschaften hat *Wiegner*[1]) genau untersucht.

Bei der Gerinnung des Blutes ist das ganze Triebwerk so unübersichtlich, die Zahl der beteiligten Stoffe anscheinend so groß, daß man den Vorgang kolloidchemisch noch nicht in seine Einzelheiten zu zerlegen vermag[2]).

Chemische Reaktionen der Micellen hydrophiler Sole.

Schon mehrfach wurde hervorgehoben, daß die Micellen vieler hydrophiler Sole sehr reaktionsfähig sind. Man kann bei denen der Eiweißstoffe, der Gelatine u. a. m. damit rechnen, daß jeder zugesetzte Fremdstoff in Wechselwirkung zu treten vermag, namentlich aber, daß in einem fort Reaktionen mit dem Wasser, dem Dispersionsmittel, vor sich gehen. Dadurch wird die Erforschung vieler dieser Sole, z. B. der Enzymlösungen, so sehr erschwert, weil sie sich einem unter den Händen verändern. Bisher hat man nur wenige Reaktionen solcher Micellen näher untersucht. Sie sind auch so mannigfaltig und verschiedenartig, daß sie eine gesonderte Betrachtung erfordern, die außerhalb des Rahmens dieses Buches liegt. Immerhin ist es vielleicht zweckmäßig, eine besser erforschte, gut ausgeprägte Reaktion dieser Art auch hier näher zu betrachten, da ihre Eigenheiten möglicherweise allgemeine Bedeutung haben.

Es handelt sich um das öfters erwähnte, seit langem bekannte Denaturieren des Eiweißes beim Erhitzen in wäßriger Lösung. Ursprünglich betrachtete man die dabei auftretenden Vorgänge als eine einheitliche Erscheinung und sprach von einer Hitzekoagulation der Eiweißstoffe, die bei einer für jeden Eiweißstoff kennzeichnenden Temperatur vor sich

---

[1]) Kolloidzeitschr. **15**, 205 (1915).

[2]) *P. Morawitz* in *Oppenheimer*, Handbuch d. Biochemie II, 2, S. 40 u. folg.

ginge, der Koagulationstemperatur. Aber schon *Hardy*[1]) und *Pauli* und *Handovsky*[2]) wiesen darauf hin, daß man es mit zwei voneinander unabhängigen Vorgängen zu tun habe, dem Denaturieren des Eiweißes, einer Reaktion, die wahrscheinlich zwischen dem Eiweiß und Wasser vor sich geht, und der Flockung des denaturierten Eiweißes, die in der eben beschriebenen Weise von der Anwesenheit von $H^{\cdot}$-Ionen und anderen Ionen abhängt. Frl. *Chick* und *C. J. Martin*[3]) haben die beiden Vorgänge voneinander gesondert und einzeln verfolgt. Daß es auf eine Wechselwirkung mit H_2O ankommt, geht daraus hervor, daß nach Versuchen dieser Forscher trockenes kristallinisches Eieralbumin nach fünfstündigem Erhitzen auf 120° vollkommen wasserlöslich, also nicht denaturiert ist.

Sie haben demgemäß das Denaturieren in wäßrigen Eiweißsolen verfolgt. Bei einer geeigneten kleinen Konzentration von Ammonsulfat vollzieht sich die Flockung des denaturierten Eiweißes so schnell, daß man mit der Änderung des Eiweißgehaltes, den man in abfiltrierten Proben bestimmt, allein die Geschwindigkeit des Denaturierens verfolgt. Es ergab sich bei Hämoglobin wie bei Eieralbumin ein Reaktionsverlauf erster Ordnung, vorausgesetzt, daß man im letzten Fall die sich im Verlauf der Reaktion verändernde $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration durch einen schwach sauren Bodenkörper (Borsäure) konstant hielt.

Diese Denaturierungsreaktion, nicht bloß die darauf folgende Flockung, ist stark abhängig von der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionenkonzentration und von dem Gehalt an neutralen Salzen. Sowohl eine Vermehrung der $H^{\cdot}$- wie der OH'-Ionenkonzentration steigert die Denaturierungsgeschwindigkeit. Frl. *Chick* und *C. J. Martin* erklären dies damit, daß die dabei entstehenden Eiweißionen eine größere Verwandtschaft zum Wasser haben als das neutrale Eiweiß. Umgekehrt hemmen die neutralen Salze das Denaturieren. Dies beruht zum Teil darauf, daß durch die neutralen Salze auch die $H^{\cdot}$- und OH'-Ionenkonzentration des Eiweißes verschoben, und zwar in beiden Fällen verringert wird. Der Hauptanteil an der Hemmung ist einer reinen Salzwirkung zuzuschreiben, die wohl damit zusammenhängt, daß die Salze Wasser binden und es der Reaktion mit dem Eiweiß vorenthalten. Auch hier kann erst eine genauere Kenntnis der lyotropen Erscheinungen, der Hydratationsgleichgewichte also, weitere Aufklärung bringen.

Auffallend ist der ungewöhnlich große Einfluß der Temperatur. Wohl läßt sich auch hier die *Arrheniussche* Formel

[1]) Journ. of Physiol. **24**, 158, 288 (1899).

[2]) Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 425 (1908).

[3]) Journ. of Physiol. **40**, 404 (1910); **43**, 1 (1911); **45**, 61, 261 (1912); Kolloidchem. Beihefte **5**, 49 (1913).

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B$$

anwenden, wo k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, A und B Konstanten sind; aber diese beiden haben Werte, die durchaus von den sonst beobachteten abweichen: Bei dem Hämoglobin $A = 29400$, $B = 83{,}7$, bei dem Eieralbumin gar $A = 76350$ und $B = 218{,}6$. Bei den gewöhnlichen chemischen Reaktionen hat A meist Werte von 6—10 000 und B solche von etwa 30. Dies bedeutet, daß beim Hämoglobin die Geschwindigkeit des Denaturierens zwischen 60 und 70° um das 16fache steigt, beim Eieralbumin zwischen 69 und 79° um das 564fache, während ja sonst bei einer Temperatursteigerung von 10° die Geschwindigkeit auf das Doppelte wächst.

Ein besonders starker Temperatureinfluß ist nun bei den Reaktionen von Micellen und hochmolekularen Stoffen überhaupt verbreitet. Die Geschwindigkeit der Zerstörung des Emulsins stieg für 10° (zwischen 60 und 70°) auf das 7,14fache (*Tammann*[1])); bei der Trypsinwirkung fand *Bayliss*[2]) für einen Temperaturanstieg von 10° ein Anwachsen um das 5,14fache. Noch größere Temperaturkoeffizienten beobachteten *Famulener* und *Madsen*[3]) und *Madsen* und *Streng*[4]) bei der Geschwindigkeit, mit der Hämolysine und Agglutinine durch Wasser beim Erwärmen zerstört werden.

Vielleicht hängt dies Verhalten damit zusammen, daß nach *v. Halban*[5]) die wahrhaft monomolekularen Reaktionen, bei denen also nicht verschiedene Molekülarten zusammenstoßen, sondern die Molekeln einer Art in sich unbeständig werden, größere Temperaturkoeffizienten haben als die gewöhnlichen Reaktionen. (Ein A in der *Arrheniusschen* Formel von 10—30 000.) Man könnte dann annehmen, daß bei den erwähnten Reaktionen die Micellen nicht mit den außerhalb befindlichen Molekeln des Wassers reagieren, sondern mit den reichlich in den Micellen selbst vorhandenen. Da diese in ganz anderer Weise schon gebunden sind als die außen befindlichen Moleküle, ist es verständlich, daß der Temperaturkoeffizient einen so völlig anderen Wert hat. Man hätte es danach bei diesen Reaktionen, in denen stets der Hauptbestandteil der Micelle und Wasser beteiligt sind, in hervorstechendem Maße mit intramolekularen Reaktionen zu tun. Um welche Reaktionen es sich eigentlich dabei handelt,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 426 (1895).
[2]) Das Wesen der Enzymwirkung. Dresden 1909. S. 52.
[3]) Biochem. Zeitschr. **11**, 186 (1908).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 263 (1909).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 129 (1909).

steht noch dahin, vielleicht um eine intramolekulare Salzbildung, bei der sich die Menge des gebundenen Wassers ändert.

Der große Temperaturkoeffizient hat die schon oft berührte (vgl. S. 725) Folge, daß ein Schwellenwert auftritt: Unterhalb einer bestimmten (von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration und dem Elektrolytgehalt abhängigen) Temperatur vollzieht sich das Denaturieren sehr langsam, bei einer nur wenig höheren so rasch, daß man von einer bestimmten Koagulationstemperatur sprechen und sie zum Kennzeichen der verschiedenen Eiweißstoffe benutzen kann. Sie ist aber wegen der Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung[1]) nur bedingt verwendbar.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Denaturierens läßt sich folgern, daß dieser Vorgang schon bei Zimmertemperatur, wenn auch recht langsam, verläuft. In der Tat scheiden alternde Eiweißsole stets etwas Eiweiß ab, das unlöslich geworden ist, also als denaturiert angesehen werden kann[2]).

Anscheinend können verschiedene äußere Bedingungen diese Reaktion stark beschleunigen, wobei es allerdings zunächst dahingestellt bleiben muß, ob es sich wirklich in allen Fällen um die gleiche Reaktion handelt. Alkohol beschleunigt bei gewöhnlicher Temperatur das Denaturieren stark und die lyotrope Folge der Ionen, die man an möglichst elektrolytfreien Eiweißsolen untersuchen kann, macht sich in ähnlicher Weise geltend wie bei der Hitzekoagulation[3]). Wichtig ist, daß nach Versuchen von *E. Herzfeld* und *Klinger*[4]) und *Wiechowski*[5]) Eiweiß auch durch mechanisches Bearbeiten, wie Zerreiben in einem Mörser, ja sogar durch Abkratzen von einer Glasplatte unlöslich wird. *Wiechowski* empfiehlt deshalb, um dies zu vermeiden, Eiweiß auf Platten, die mit schwer schmelzbarem Paraffin überzogen sind, eintrocknen zu lassen; es fällt von diesen nach dem Trocknen von selbst ab. Ob es sich hierbei um dieselbe Veränderung handelt wie bei dem Denaturieren, ist noch nicht festgestellt. *Herzfeld* und *Klinger* erklären die Erscheinung anders: Sie nehmen an, daß die Eiweißstoffe in den biologischen Flüssigkeiten, die namentlich in Betracht kommen, durch Abbauprodukte kolloid in Lösung gehalten werden, und daß durch das Zerreiben neue Grenzflächen geschaffen werden, die dieser Stoffe entbehren und sich deswegen schlecht peptisieren lassen. Ob dies allgemein gilt, mag dahingestellt bleiben. Sollte

---

[1]) Vgl. z. B. *Pauli* u. *Handovsky*, loc. cit., S. 839.
[2]) Frl. *Chick* u. *C. J. Martin*, Kolloidchem. Beihefte **5**, 98 (1913).
[3]) *Pauli* u. *Handovsky*, loc. cit., S. 839.
[4]) Biochem. Zeitschr. **78**, 349 (1917).
[5]) Biochem. Zeitschr. **81**, 278 (1917).

dies Unlöslichwerden durch mechanische Einflüsse auf denselben Vorgängen beruhen wie das Denaturiertwerden, so wäre verständlich, weshalb das Eiweiß auch bei der Adsorption an Grenzflächen unlöslich wird. Es sei an die Versuche von *Ramsden* über das Unlöslichwerden an der Grenzfläche gegen Gase (vgl. S. 736) und an die von *W. Biltz* über das Unlöslichwerden bei der Adsorption durch Fe_2O_3 erinnert (vgl. S. 738). Die in einer Grenzschicht eng gepackten Micellen stehen unter ähnlichen Bedingungen, wie wenn sie mechanisch zusammengepreßt werden.

Die Größe, Gestalt und Formart der Micellen hydrophiler Sole.

Zurückblickend kann man sagen, daß die Micellen der hydrophilen Sole meist wohl kleiner sind als die der hydrophoben. Das Verhalten unter dem Ultramikroskop gestattet, wie mehrfach betont, diesen Schluß allein nicht; hier ist möglicherweise oft nur der geringe Unterschied im Brechungsvermögen zwischen Micelle und intermicellarer Flüssigkeit daran schuld, daß sich die hydrophilen Sole häufig optisch nicht auflösen lassen. Aber für die geringere Größe spricht namentlich die weit größere Diffusionsgeschwindigkeit (vgl. S. 751) und die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe des osmotischen Druckes (vgl. S. 764). Danach liegt die Größe der Micellen hydrophiler Sole meist zwischen 1 und 10 $\mu\mu$, ihr Molargewicht bis 3000 hinunter.

Vielleicht gibt es hinsichtlich der Größe noch einen anderen Punkt, in dem sich hydrophile und hydrophobe Sole unterscheiden. Schon auf S. 546 ward gezeigt, wie in einem hydrophoben Sol Teilchen recht verschiedener Größe vorhanden sind. Man hat sozusagen ein ausgedehntes Spektrum von Teilchengrößen. Darauf beruht ja auch die Schwierigkeit, eine monodisperse Mastixemulsion zu erzielen (vgl. S. 471). Im Gegensatz dazu hat man Grund anzunehmen, daß die Lösungsmoleküle in einer echten Lösung, etwa der des Rohrzuckers, weitgehend gleiche Größe haben. Man hat gewissermaßen ein Spektrum mit einer einzigen Linie. Der Umstand, daß die hydrophilen Sole so deutlich zwischen hydrophoben Solen und echten Lösungen stehen, macht es wahrscheinlich, daß sie auch in dieser Hinsicht den wahren Lösungen ähnlicher sind. Das Spektrum der Teilchengröße wird eher ein Linienspektrum sein, kein kontinuierliches wie bei den hydrophoben Solen. Häufig wird der Fall vorkommen, daß zwei oder mehr Arten von Teilchen vorhanden sind — etwa die neutralen Eiweißteilchen und die Eiweißionen in einem Eiweißsol —, während Teilchen von dazwischenliegender Größe praktisch fehlen. Die Zahl der Teilchen verschiedener Art wird durch die im Sol herrschenden Gleichgewichte weitgehend verknüpft sein.

Auch bei hydrophilen Solen kennt man eine Reihe von Erscheinungen, die auf eine nichtkugelige, langgestreckte Gestalt der Teilchen schließen lassen. Dies gilt einmal von den Seifenlösungen. Sie sind als solche im allgemeinen zunächst optisch leer; aber bei ihrem gallertigen Erstarren, das später noch eingehender zu betrachten ist (vgl. S. 997), entsteht eine Fülle ultramikroskopisch feiner Fäden, Kristalle oder anisotrop-amorph-fester Teilchen[1]). Dabei beobachtet man Vorgänge, die solche fädchenartige Teilchen schon vorgebildet im Sol vermuten lassen. So beschreiben *Zsigmondy* und *Bachmann*[1]) Fälle, bei denen die Fäden ihrer ganzen Länge nach auf einmal auftreten, als wären sie mit amikronischer Dicke schon im Sol vorhanden gewesen und wüchsen beim Gelatinieren zu submikronischer Dicke. Die Schlierenbildung ist gleichfalls bei Seifenlösungen vielfach bemerkt worden[2]). Ebenso bei jenem Gegenstück der Seifen, der von *Reychler*[3]) untersuchten Cetylsulfonsäure (vgl. S. 780). Auch die Strömungsdoppelbrechung ist bei Seifenlösungen beschrieben worden (vgl. S. 751).

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem im Blut enthaltenen Eiweißstoff Fibrin; auch hier beobachtet man die fädchenförmigen Teilchen nicht im ursprünglichen Sol, wohl aber stark und auffallend beim Gerinnen. Nach Untersuchungen von *Hekma*[4]), die an ältere Arbeiten anknüpfen, treten bei der Gerinnung eines Fibrinsols unter dem Ultramikroskop reichlich nadelförmige Teilchen auf, deren Zusammentreten, Verfilzen und sonstiges Verhalten Punkt für Punkt an das des Vanadinpentoxydsols erinnern[5]). Auch ein glänzendes Schimmern, also eine Schlierenbildung, wird bei der Gerinnung dieser Sole beobachtet[6]). Allerdings möchte *Stübel*[7]) diesen Vorgang als ein einfaches Kristallisieren ansehen. Da das Fibrin aber nicht das Röntgenogramm eines Kristalls gibt (vgl. S. 999), bestehen auch dagegen noch gewisse Bedenken.

Nahe verwandt, wenn auch vielleicht etwas anderer Art, sind die von *Sandqvist*[8]) gefundenen anisotropen, kolloiden Lösungen der 10-Brom-phenanthren-3-oder-6-sulfosäure in Wasser. Bei genügend großer Kon-

---

[1]) *Zsigmondy* u. *Bachmann*, Kolloidzeitschr. **11**, 150 u. folg. (1912).

[2]) *Bunbury* u. *H. E. Martin*, Journ. Chem. Soc. **105**, 420 u. 425 (1914).

[3]) Kolloidzeitschr. **12**, 278 (1913).

[4]) Biochem. Zeitschr. **62**, 161 (1914); **63**, 158, 204 (1914); **64**, 86 (1914); **65**, 311 (1914); **73**, 370, 428 (1916); **74**, 63, 219 (1916); Internat. Zeitschr. f. phys.-chem. Biologie **2**, 279, 299, 352 (1915).

[5]) *Diesselhorst* u. *Freundlich*, Internat. Zeitschr. f. phys.-chem. Biologie **3**, 46 (1916).

[6]) Z. B. *Hekma*, Biochem. Zeitschr. **73**, 443 (1916).

[7]) Pflüg. Archiv **156**, 361 (1914); **181**, 285 (1920).

[8]) Kolloidzeitschr. **19**, 113 (1916).

zentration und niedriger Temperatur verhalten sich diese Lösungen wie solche eines Kolloidelektrolyten, dessen zweite Phase anisotrop flüssig ist, also etwa der anisotropen Schmelze des p-Azoxyphenetols gleicht.

Bei anderen hydrophilen Solen, an denen derartige Erscheinungen nicht beschrieben worden sind, wäre zunächst anzunehmen, daß ihre Micellen angenähert kugelförmig sind.

Für die Formart der Micellen folgt aus diesen Erfahrungen jedenfalls, daß man sie nicht durchweg als flüssig ansehen darf; die lyophilen Sole sind also nicht samt und sonders Emulsoide. Dies gilt namentlich, wenn die Teilchen nicht kugelig sind, wie wahrscheinlich bei den Lösungen der Seifen und vielleicht der Cetylsulfonsäure. Weniger bündig ist der Fall des Fibrinsols; hier könnten die Micellen des ursprünglichen Sols flüssig sein und sich erst beim Gerinnen erhärten. Weshalb diese Annahme bei den Seifensolen unwahrscheinlich ist, wurde eben (vgl. S. 843) schon bemerkt. Unter den meist untersuchten Solen, wie denen der Stärke, der Gelatine, der Eiweißstoffe usw., ist keins, dessen disperse Phase sich etwa in Form einer eigentlichen Flüssigkeit absondert, wie etwa das Benzol aus einer Benzolemulsion. Zwingende Gründe für die Annahme, daß die Micellen hydrophiler Sole flüssig sind, liegen deshalb nicht vor. Es spricht vielleicht mehr dafür, daß das Aufquellen, wie man es beim Peptisieren beobachtet, zu einer Aufteilung führt, bei der eine Micelle aus einem von Wassermolekülen durchsetzten Gerüst des amorph-festen oder feinkristallinen Stoffes besteht, sozusagen einem sub- oder amikronischen gequollenen Kriställchen oder amorph-festen Körnchen. Dies gilt für größere Micellen, nicht für solche, wie die des Hämoglobins, die man als große Moleküle ansehen darf.

2. Besonderer Teil.

α. Lyophile Sole mit Wasser als Dispersionsmittel.

Die Hydrosole des Schwefels.

Die Hydrosole des Schwefels sind besonders bemerkenswert. Es ist schon mehrfach auf sie Bezug genommen worden, jetzt seien sie noch einmal zusammenfassend und ausführlich betrachtet. *Odén*[1]) hat vor allem in einer umfassenden Untersuchung ihr Verhalten sehr weitgehend untersucht; auf diesen Ergebnissen und neueren, noch nicht veröffentlichten von *P. Scholz* beruht die nachfolgende Darstellung. In zwei Hinsichten

[1]) Loc. cit., S. 502. Dort auch ausführliche Zusammenstellung der Literatur.

haben diese Sole eine grundsätzliche Aufklärung gebracht oder werden sie bringen. Einmal hat man bei ihnen den Fall, daß ein und derselbe Stoff den Hauptbestandteil von Micellen verschiedenartiger Sole ausmacht, sowohl ausgesprochen hydrophober wie merklich hydrophiler. Dies erlaubt einen Einblick in das Wesen der hydrophilen Sole. Dann treten bei der Koagulation durch Elektrolyte jene Hydratationseinflüsse besonders klar zutage, die sich bei den Sulfidsolen (vgl. S. 634) schon deutlich bemerkbar machten.

Der flüssige Schwefel tritt bekanntlich in zwei Formen auf: als gelber leichtflüssiger Schwefel S_λ überwiegt er zwischen dem Schmelzpunkt (119°) und etwa 160°; oberhalb 160° überwiegt der braune zähflüssige Schwefel S_μ[1]). Beim langsamen Abkühlen wandelt sich S_μ in S_λ um, welch letzterer als rhombischer (bzw. monokliner) Schwefel auskristallisiert. Diese Form ist in organischen Lösungsmitteln, namentlich in Schwefelkohlenstoff, glatt und reichlich löslich. Beim raschen Abkühlen aber und bei Anwesenheit von Stoffen wie Schwefeldioxyd und Säuren erstarrt der über 160° erhitzte Schwefel zu zähem amorph-festem Schwefel. Dieser löst sich in organischen Lösungsmitteln viel langsamer als S_λ. *Smith*[1]) betrachtet den amorphen Schwefel als eine Form, die S_μ in unterkühltem Zustande enthält. Mir scheint dies nicht zu genügen, um seine Eigentümlichkeiten zu erklären. Es bleibt unverständlich, weshalb Schwefeldioxyd und Säuren seine Bildung begünstigen, namentlich aber, weshalb Ammoniak die Bedingungen für seine Entstehung durchaus beseitigt: Mit NH_3 behandelter, hoch erhitzter Schwefel gibt auch bei raschem Abkühlen nur S_λ, und der durch Abschrecken erhaltene amorph-feste Schwefel wandelt sich bei Gegenwart von wäßrigen OH'-ionenhaltigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur in S_λ um. Alle diese Erscheinungen lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß auch Polythionsäuren, namentlich die Pentathionsäure $H_2S_5O_6$, mit dem unterkühlten S_μ vermengt sind, und daß diese in einer noch nicht völlig geklärten Weise die Umwandlung des amorphen Schwefels in S_λ stark hemmen und auch seine Auflösung in organischen Lösungsmitteln beeinflussen. Die Pentathionsäure bildet sich beim Erhitzen von Schwefel in Gegenwart von Wasser, kann also unter den Bedingungen entstehen, unter denen man

---

[1]) Über das Verhalten der verschiedenen *S*-Formen siehe vor allem: *A. Smith* u. *W. B. Holmes*, Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 473 (1903); *A. Smith*, *W. B. Holmes* u. *Hall*, ebendort **52**, 602 (1905); *A. Smith* u. *W. B. Holmes*, ebendort **54**, 257 (1906); *A. Smith* u. *Carson*, ebendort **57**, 685 (1907); **61**, 200 (1908); *A. Smith* u. *Brownlee*, ebendort **61**, 209 (1908); *A. Smith* u. *Carson*, ebendort **77**, 661 (1911); *F. Hoffmann* u. *R. Rothe*, ebendort **55**, 113 (1906).

amorph-festen Schwefel bereitet; sie ist beständig in Gegenwart von Säuren, unbeständig bei der von Ammoniak und Alkalien, was die eben geschilderten Bedingungen für das Auftreten des amorphen Schwefels erklärlich macht.

Unter den Schwefelsolen gibt es nun sowohl solche, deren Micellen ausschließlich S_λ-Schwefel enthalten, und solche, bei denen sie wahrscheinlich zu einem erheblichen Teil aus amorphem Schwefel bestehen. Ein Sol, das S_λ-Schwefel enthält, ist das vielfach schon erwähnte *Weimarnsche* Schwefelsol[1]). Es wird bereitet, indem man rhombischen Schwefel in Alkohol löst und diese Lösung in einen Überschuß von Wasser gießt. Pentathionsäure findet sich nicht in diesem Sol, und der Schwefel verhält sich durchaus wie S_λ-Schwefel, was nach den Herstellungsbedingungen auch der Fall sein sollte. Dieses Sol, eine milchige, bläulichweiße Flüssigkeit, ist wenig beständig und nach Versuchen von *P. Scholz* ausgesprochen hydrophob: kleine Elektrolytmengen genügen zur Koagulation, die Ko. W. folgen den auf S. 575 beschriebenen Regeln bezüglich der Adsorbierbarkeit und Wertigkeit: die Unterschiede zwischen den Alkalikationen sind gering, die lyotrope Folge demnach wenig ausgesprochen; $H^{\cdot}$-Ion flockt stärker als die Alkalikationen. Bei der Koagulation durch Elektrolytgemische verhalten sich die Kationen weitgehend additiv. Der ausgeflockte Schwefel läßt sich durch Auswaschen mit Wasser nicht wieder peptisieren.

Weitgehend anders verhalten sich Sole, in denen der Schwefel durch chemische Reaktionen entstanden ist. Eine erhebliche Zahl von chemischen Wechselwirkungen ermöglicht die Herstellung solcher Sole. Zwei sind vor allem versucht worden. Einmal die Reaktion zwischen SO_2 und H_2S, bei der man die Bildung des Schwefels durch eine Bruttoreaktion nach der Gleichung

$$SO_2 + 2\,H_2S = 3\,S + 2\,H_2O \qquad (1)$$

wiedergeben kann. In Wirklichkeit entsteht eine Fülle von Stoffen und der Schwefel ausschließlich oder zum Teil mittelbar aus deren weiteren Zersetzungen. Auch Pentathionsäure bildet sich reichlich[2]) nach einer Bruttogleichung

$$10\,SO_2 + 5\,H_2S = 3\,H_2S_5O_6 + 2\,H_2O$$

Nach Gleichung (1) hergestellte Sole sollen als Sole nach *Selmi*[3]) bezeichnet werden.

---

[1]) Loc. cit., S. 585.

[2]) Bezüglich des chemischen Verhaltens der Polythionsäuren siehe vor allem *Hertlein*, Zeitschr. f. physik. Chem. **19**, 287 (1896); *Raschig*, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 290 (1911) und unveröffentlichte Untersuchungen von *Riesenfeld* und *Feld*.

[3]) siehe *Odén*, Der kolloide Schwefel. S. 6.

Eine zweite, solgebende Reaktion ist die Zersetzung von Thiosulfaten durch Säuren nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = S + SO_2 + 2\,NaCl + H_2O \qquad (2)$$

Auch hierbei bildet sich stets Pentathionsäure, weil die zunächst in Freiheit gesetzte Thioschwefelsäure zum Teil nach der Gleichung

$$5\,H_2S_2O_3 = 2\,H_2S_5O_6 + 3\,H_2O$$

weiter reagiert. Dies Sol soll als *Raffosches*[1]) Sol bezeichnet werden. Da die Micellen der beiden Sole sehr ähnliche Zusammensetzungen haben, ist es zweckmäßig, die Sole nach *Selmi* und nach *Raffo* gemeinsam als *Odénsche* Sole zu bezeichnen, da *Odén* das meiste zu ihrer Aufklärung beigetragen hat.

In beiden Fällen bleibt der Schwefel neben anderen Reaktionsprodukten in der Flüssigkeit verteilt. Man entfernt die Fremdstoffe möglichst, indem man den Schwefel mit *NaCl* koaguliert, abzentrifugiert und von neuem in reinem Wasser peptisiert. Als Verunreinigung ist daher in der Regel *NaCl* im Sol enthalten.

Im einzelnen geht *Odén* folgendermaßen vor: Bei dem Verfahren nach Reaktion 1 wird in eine möglichst konzentrierte (z. B. 1,8-molare) kalte Lösung von SO_2 in Wasser langsam H_2S eingeleitet; man zentrifugiert einen kleinen Satz von zunächst entstandenem, schwer peptisierbarem Schwefel ab, koaguliert den in der Flüssigkeit enthaltenen Schwefel mit einer *NaCl*-Lösung, filtriert ab und peptisiert das Filtergut mit reinem Wasser. Im Falle der Reaktion 2 wird eine konzentrierte Lösung von Natriumthiosulfat (etwa 3-fach normal) rasch mit konzentrierter Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1,84 etwa 18fach normal) gemischt. Man nimmt nicht zu große Mengen, nur etwa 100 ccm für jeden Versuch. Die Flüssigkeit wird gekühlt, der Schwefel mit *NaCl*-Lösung ausgeflockt, abzentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit abgehebert und der koagulierte Schwefel mit Wasser von etwa 80° peptisiert. Etwa vorhandener schwer peptisierbarer Schwefel wird abzentrifugiert.

Die Micellen der *Odénschen* Sole enthalten einmal amorphen Schwefel, wie das aus dem Aussehen und der Löslichkeit des mit *NaCl* ausgeflockten Schwefels hervorgeht. Dann stets, vielleicht neben anderen Fremdstoffen, Pentathionsäure. Sie ließ sich folgendermaßen nachweisen: Mit Alkalien und Ammoniak reagiert sie unter Bindung von Thiosulfat. In der Wärme kann man den Vorgang durch die Gleichung

$$2\,S_5O_6'' + 6\,OH' = 5\,S_2O_3'' + 3\,H_2O$$

ausdrücken. In der Kälte ist er verwickelter, es entstehen Sulfite neben Thiosulfaten. Behandelt man den aus derartigen, vielfach gereinigten Schwefelsolen abzentrifugierten Schwefelkuchen, der beim bloßen Waschen

---

[1]) Kolloidzeitschr. **2**, 358 (1908).

mit Wasser oder wäßrigen Salzlösungen nur ganz geringe Mengen von jodreduzierenden Stoffen abgibt, mit Ammoniak, so verbraucht die über dem Schwefel stehende, angesäuerte Flüssigkeit reichlich Jod; es hat sich Thiosulfat gebildet. Der Schwefel, den man nach der NH_3-Behandlung abzentrifuigert hat, gibt nach erneutem Behandeln mit NH_3 keine weiteren Mengen jodreduzierender Stoffe mehr ab. Man hat es also nicht mit einem Angriff des Schwefels durch Ammoniak zu tun. Bei Solen nach *Selmi* bindet 1 g Schwefel meist etwa 0,140 Millimol Pentathionsäure, bei denen nach *Raffo* etwa 0,450 Millimol. In den Micellen dieser Sole ist ferner viel mehr Wasser enthalten als in den hydrophoberen des *Weimarnschen* Sols. Dies folgt allein schon daraus, daß sie bei gleichem Gehalt an Schwefel viel durchsichtiger und klarer sind als das hydrophobe Sol. Man kann demnach die Micellen des *Weimarnschen* Sols durch eine Formel

$$\left[\begin{matrix} S_\lambda \\ H_2O \end{matrix}\right]' H^{\cdot}$$

wiedergeben, die der Sole nach *Odén* durch eine Formel

$$\left[\begin{matrix} S_\mu \\ S_5O_6H_2 \\ \underline{H_2O} \end{matrix}\right]' H^{\cdot}.$$

Es soll dahingestellt bleiben, ob in diesen letzteren nicht auch zum Teil S_λ enthalten ist, ferner ob man berechtigt ist, als bewegliches Kation $H^{\cdot}$-Ion anzunehmen. Die große Beständigkeit der *Odénschen* Sole ist, wie man nun sehen wird, durch den großen Wassergehalt der Micellen bedingt, und dieser offenbar dadurch, daß die Pentathionsäure eine starke Verwandtschaft sowohl zum Schwefel wie zum Wasser hat. Die S_5-Gruppe der Säure wird Neigung haben, sich mit den Restvalenzen der Schwefelmoleküle zu binden, zumal da der Schwefel ja atomreiche Moleküle bildet; Restvalenzen der Sauerstoffatome werden wie in der Karboxylgruppe u. dgl. Verwandtschaft zum Wasser haben (vgl. S. 431).

Es soll die Beständigkeit der mehr hydrophilen Sole von *Odén* mit der des hydrophoberen *Weimarnschen* verglichen werden. Beide erweisen sich bei der Kataphorese als ausgesprochen negativ geladen. Man hat daher auch beim *Odénschen* Sol einen Einfluß der Elektrolyte (Vorherrschen der Kationen, ihrer Adsorbierbarkeit und Wertigkeit) wie bei hydrophoben Solen. Dem entspricht es, wie *Odén* nachwies, daß, wie sonst bei der Koagulation hydrophober Sole, sich die koagulierenden Kationen im ausgeflockten

Schwefel befinden; ob es sich dabei um eine Austauschadsorption handelt, konnte noch nicht festgestellt werden. Aber die Verhältnisse sind beim *Odénschen* Sol in charakteristischer Weise verschoben durch die besonderen Eigenschaften der Pentathionsäure und durch die Hydratation. Tab. 165 enthält die in üblicher Weise bestimmten Ko. W. beider Sole. Es wurde, weil sich der Schwefel, zumal in diesen verdünnten Solen, ziemlich langsam absetzt, 18 Stunden bis zur Beurteilung des Absetzens gewartet.

Tabelle 165.

Koagulationswerte bei einem Schwefelsol nach *v. Weimarn* und nach *Raffo*.

Elektrolyt	Ko. W. (Millimol i. L.) eines Schwefelsols nach *v. Weimarn* (Gehalt des Sols 77 mg i. L.)	Ko. W. (Millimol i. L.) eines Schwefelsols nach *Raffo* (Gehalt des Sols 364 mg i. L.)
$\frac{Li_2SO_4}{2}$	35	> 1500
$LiCl$	34	750
$NaCl$	33	190
KCl	32	85
$RbCl$	31	80
$CsCl$	30	95
$\frac{H_2SO_4}{2}$	10	900
HCl	10	850
NH_3	etwa 5000	chemische Umwandlung
p-Chloranilinchlorid	25	20
Strychninnitrat	1,0	2,1
$Be(NO_3)_2$	2,3	1,0
$MgSO_4$	4,2	1,6
$MgCl_2$	3,7	1,5
$CaCl_2$	3,8	1,5
$BaCl_2$	3,6	1,5
$AlCl_3$	—	0,05
$CeCl_3$	0,2	0,06

Beim *Weimarnschen* Sol wurde schon früher bemerkt, daß es einen rein hydrophoben Charakter hat. Beim *Odénschen* Sol hat man dagegen eine Reihe Abweichungen im Sinne eines stärker hydrophilen Gepräges. Während zwei- und dreiwertige und organische Kationen in beiden Solen sich ähnlich verhalten, koagulieren die Alkalisalze das *Odénsche* Sol auf-

fallend schwach. Die lyotrope Folge ist stark ausgeprägt. Die Säuren, die sonst durchweg stärker flocken als die Alkalikationen, flocken sehr viel schwächer.

Diese auffallenden Abweichungen lassen sich nun aus dem Gehalt der Micellen an Pentathionsäure erklären. In saurer Lösung ist die Säure besonders beständig, der Gehalt an Pentathionsäure ist anderseits maßgebend für die Beständigkeit der Micellen. Man braucht nicht anzunehmen, daß von vornherein alles Pentathionat als Säure vorhanden ist, da bei der Herstellung der Sole stets in Lösungen gearbeitet wird, die reichlich $Na^{\cdot}$-Ionen enthalten. Die Wirkung der Säuren kann also darin bestehen, daß sie alle Pentathionate in beständige Pentathionsäure verwandeln, so die Beständigkeit der Micellen und damit die Ko. W. des Sols erhöhen.

Stoffe, die umgekehrt die Beständigkeit der Pentathionsäure erniedrigen oder sie zerstören, sollten demnach die Beständigkeit des *Odénschen* Sols verringern, unabhängig davon, wie sich diese Stoffe bei der Koagulation hydrophober Sole verhalten. Dies ist durchaus der Fall. Es wurde schon erwähnt, daß die Alkalien mit der Pentathionsäure reagieren. Sie zerstören deshalb, wie schon *Odén* gefunden hat, in kleinen Konzentrationen das *Odénsche* Sol. Der Vorgang sieht anders aus als die gewöhnliche Koagulation. Das ursprünglich gelbliche Sol wird rein weiß und milchig und läßt einen nicht wieder peptisierbaren Schwefel fallen, der jetzt in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Man hat S_λ-Schwefel. Nimmt man das *Odénsche* Sol von vornherein genügend verdünnt, so kann man auch auf diese Weise ein Schwefelsol herstellen, das dem *Weimarnschen* Sol ähnlich ist, dessen Micellen also wesentlich S_λ-Schwefel enthalten: es ist ein mehr hydrophiles Sol auf chemischem Wege in ein hydrophobes umgewandelt worden, wie das beim Denaturieren einer natürlichen Eiweißlösung der Fall ist (vgl. S. 835). Im Gegensatz zu dem Verhalten gegenüber dem *Odénschen* Sol steht der große Flockungswert des Ammoniaks beim *Weimarnschen* Sol, wie er dem Verhalten hydrophober Sole entspricht (vgl. Tab. 112, S. 576).

Noch auffallender ist die Wechselwirkung mit Schwefelwasserstoff. Pentathionsäure reagiert mit ihm nach der Gleichung

$$H_2S_5O_6 + 5\,H_2S = 10\,S + 6\,H_2O.$$

Obwohl das *Odénsche* Sol sonst gegen Säuren so beständig ist, wird es von Schwefelwasserstoffwasser in kleinen Konzentrationen koaguliert oder richtiger wie durch Alkalien umgewandelt und bezüglich seiner Beständigkeit verändert; das *Weimarnsche* Sol dagegen erfordert zur Koagulation eine größere Konzentration an H_2S, als sie an Alkalisalzen nötig ist.

Das besondere Verhalten der Alkalimetallkationen beruht wohl darauf, daß ihre Pentathionate verhältnismäßig beständig sind, also in den Micellen enthalten sein können, und daß sie je nach ihrer Hydratation den Wassergehalt der Micellen in günstigem und ungünstigem Sinne beeinflussen.

Auf S. 635 wurde schon darauf hingewiesen, daß sich der Einfluß der Hydratation bei der Flockung durch Elektrolytgemische besonders deutlich zu erkennen gibt, und daß man ihm daher bei den hydrophilen Schwefelsolen noch auffallender begegnet. In den nachfolgenden Tab. 166 und 167 sind die Ergebnisse an einem *Weimarnschen* und einem *Odénschen* Sol angegeben. Beim hydrophoben Sol liegen alle Werte unter 100%, beim hydrophilen Sol dagegen steigen sie auf hohe Vielfache, in noch viel auffallenderem Maße als beim As_2S_3-Sol (vgl. Tab. 124, S. 634). Hier hat man also noch in weit stärkerem Grade als früher (vgl. S. 634) den Antagonismus verschiedener Kationen, wie er noch entschiedener bei biologischen Elektrolytwirkungen zutage tritt (vgl. S. 646).

Tabelle 166.

Beeinflussung der Koagulation eines hydrophoben (*Weimarnschen*) Schwefelsols durch die Gegenwart anderer Elektrolyte.

Gehalt an erstzugesetztem Elektrolyten in % der Ko.W. in reiner Lösung[1]	Ko. W. (in % des Ko. W. in reiner Lösung) des zweitzugesetzten Elektrolyten[2]				
	KCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$BaCl_2$	$CeCl_3$
Erstzugesetzter Elektrolyt $LiCl$					
0	100 (31)	100 (3,7)	100 (3,8)	100 (3,6)	100 (0,20)
20 (7)	90 (28)	90 (3,3)	87 (3,3)	84 (3,0)	75 (0,15)
50 (17)	—	70 (2,6)	70 (2,6)	64 (2,3)	35 (0,07)
65 (22)	$<$ 50 ($<$ 16)	50 (1,8)	—	40 (1,5)	$<$ 25 ($<$ 0,05)
Erstzugesetzter Elektrolyt $\frac{H_2SO_4}{2}$					
32 (3,2)	$<$ 64 ($<$ 20)	60 (2,2)	66 (2,5)	61 (2,2)	—
50 (5,0)	$<$ 50 ($<$ 16)	54 (2,0)	40 (1,5)	55 (2,0)	—

Soviel über den Vergleich des hydrophoben *Weimarnschen* mit dem hydrophilen *Odénschen* Sol und über die dadurch gewonnene Einsicht in das Wesen der hydrophilen Sole. Im folgenden sollen anschließend an die Untersuchungen *Odéns* weitere Eigenschaften der hydrophilen *S*-Sole betrachtet werden. Ihre Beständigkeitsbedingungen spielen dabei, wenn auch in anderer Richtung, eine Rolle. *Odén* hat meist ein *Raffosches* Sol untersucht.

[1]) In den Klammern die Konzentration in Millimol i. L.

[2]) In den Klammern die unmittelbar beobachteten Ko.W. in Millimol i. L.

Tabelle 167.

Beeinflussung der Koagulation eines hydrophilen (*Selmischen*) Schwefelsols durch die Gegenwart anderer Elektrolyte.

Gehalt an erstzugesetztem Elektrolyten in % des Ko.W. in reiner Lösung	Ko.W. (in % des Ko.W. in reiner Lösung) des zweitzugesetzten Elektrolyten			
	$MgCl_2$	$BaCl_2$	$AlCl_3$	$CeCl_3$
Erstzugesetzter Elektrolyt *HCl*				
0	100 (1,5)	100 (1,5)	100 (0,05)	100 (0,05)
4 (32)	180 (2,7)	60 (0,9)	60 (0,03)	60 (0,03)
20 (157)	660 (10)	95 (1,3)	300 (0,15)	80 (0,04)
50 (387)	1000 (15)	285 (4,0)	1260 (0,63)	800 (0,4)
68 (533)	1000 (15)	285 (4,0)	2000 (1,0)	1000 (0,5)
Erstzugesetzter Elektrolyt $\frac{Li_2SO_4}{2}$				
etwa 35 (413)	2000 (30)	235 (3,3)	3200 (1,6)	8000 (4,0)
» 65 (763)	2300 (35)	160 (2,2)	9400 (4,7)	15000 (7,5)
Erstzugesetzter Elektrolyt *NaCl*				
45 (87)	166 (2,5)	20 (0,3)	60 (0,03)	<30 ($<0,015$)
Erstzugesetzter Elektrolyt *KCl*				
30 (28)	130 (1,9)	60 (0,8)	80 (0,04)	55 (0,027)

Die *Odénschen* Sole lassen sich recht konzentriert darstellen, sie enthalten bis zu 600 g Schwefel i. L.; dies sind dann ölige Flüssigkeiten, die um ein Vielfaches zäher sind als Wasser. Die innere Reibung nimmt aber mit steigendem Schwefelgehalt nicht sehr gleichförmig zu, sondern erst von einem gewissen Gehalt an wird der Anstieg stark. Die Kurve Zähigkeit-Schwefelgehalt ist also wiederum (vgl. S. 503) gegen die Abszissenachse ausgesprochen konvex. Wichtig ist, daß dieser Anstieg bei einem Sol mit wesentlich amikronischen Teilchen stärker ist als bei einem mit wesentlich submikronischen Teilchen. Dies braucht kein Widerspruch zum *Einsteinschen* Gesetz zu sein (vgl. S. 502), nach dem die Zähigkeit von der Dispersität der dispersen Phase unabhängig sein soll; denn dies Gesetz bezieht sich auf Sole mit starren Teilchen, die groß sind gegen die Moleküle des Dispersionsmittels, und deren Anzahl verhältnismäßig gering ist, lauter Bedingungen, die hier nicht erfüllt sind. Enthalten die Schwefelsole wesentlich nur amikronische Micellen, so sind sie klar und gelb, je größer die Teilchen werden, um so trüber und milchiger sehen sie aus.

Es steht nicht im Widerspruch mit ihrem hydrophilen Verhalten, daß die Oberflächenspannung kaum von der des Wassers verschieden ist; denn da die an S_μ verhältnismäßig reiche Schwefelschmelze bei 250° eine größere

Oberflächenspannung (118 dyn/cm, vgl. S. 105) hat als Wasser — erst recht also bei Zimmertemperatur —, ist kein Grund vorhanden, weshalb die Schwefelmicellen die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen sollten. Merkwürdig ist nur, daß der *NaCl*-Gehalt des Sols, der z. B. bei den konzentrierteren untersuchten Solen 3,3% betrug — bei einem Schwefelgehalt von 45% —, die Spannung nicht erhöht; in einer wäßrigen Lösung wäre das σ einer 3,3%igen *NaCl*-Lösung um etwa 7% höher als das des reinen Wassers. Dies erklärt sich wohl daraus, daß der größere Teil des Salzes von den Schwefelmicellen adsorbiert ist.

Dichte und Brechungsindex wachsen weitgehend proportional mit dem Schwefelgehalt.

Bei der bisherigen Erörterung der Beständigkeitsbedingungen dieser Sole sind zwei Umstände nicht berücksichtigt worden: der Einfluß der Teilchengröße und die Peptisierbarkeit der Micellen. Man hat hier Erfahrungen sammeln können, die viel weiter reichen als die sonst bekannten. Es ist noch schwer zu beurteilen, ob sie nur für diese Sole selbst gelten, oder ob man sie verallgemeinernd auf andere hydrophile Sole übertragen darf und man sie nur deshalb bei anderen Solen nicht beobachtet hat, weil man nur bei den Schwefelsolen in so glücklicher Weise verschiedene Eigenschaften vereinigt findet. Als besonders glückliche Eigenschaften möchte ich folgende hervorheben: Der durch viele Elektrolyte (wie *NaCl* usw.) ausgeflockte Schwefel läßt sich völlig umkehrbar mit Wasser wieder peptisieren; hält man also das Flüssigkeitsvolumen gleich, so sind nach dem Peptisieren die gleiche Zahl ultramikroskopisch auszählbarer Teilchen vorhanden wie vorher. Ein Sol mit ausschließlich amikronischen Teilchen zeigte nach zehnmaliger Koagulation und Peptisation im Ultramikroskop einen gleich aussehenden Lichtkegel. Als zweite Besonderheit darf der schon früher erwähnte Umstand gelten, daß man dank der großen Verschiedenheit im Brechungsvermögen von Schwefel und Wasser die Sole weitgehend ultramikroskopisch auflösen kann, was bei hydrophilen Solen sonst selten der Fall ist. Diese Sole gleichen auch insofern den hydrophoben Solen, als sie von vornherein polydispers sind, also Teilchen verschiedener Größe enthalten. Da man die Möglichkeit hat, aus ihnen monodisperse Sole abzusondern, d. h. solche, deren Teilchen annähernd gleich groß sind, so kann man die Abhängigkeit vieler Eigenschaften von der Teilchengröße verfolgen. Diese Möglichkeit ist sonst meist abgeschnitten: bei den hydrophoben Solen, weil man in der Regel nur schwer monodisperse Sole herstellen kann, bei den hydrophilen, weil man die Teilchengröße nicht kennt und nicht imstande ist, sie planmäßig zu verändern.

Eine weitere Besonderheit dieser Sole ist dann noch, daß die untersuchten Sole viel konzentrierter sind, als die sonst untersuchten hydrophoben Sole und vielleicht auch als viele hydrophile.

Odén gewann die monodispersen Sole aus den polydispersen durch fraktionierte Koagulation bei konstanter Temperatur (Zimmertemperatur). Es stellte sich nämlich heraus, daß amikronische Micellen zur Flockung erheblich größere Elektrolytkonzentrationen erfordern als submikronische; so hatte ein Sol mit Teilchen von etwa 25 $\mu\mu$ Durchmesser einen unter bestimmten Bedingungen gemessenen Koagulationswert — Zutropfenlassen der Koagulatorlösung bis zur Trübung — mit *HCl* als Koagulator von 1850 Millimol i. L., bei einer Teilchengröße von etwa 210 $\mu\mu$ von nur 500 Millimol i. L.; dagegen war bei einem durchaus amikronischen Sol der Koagulationswert gleich 4800 Millimol i. L. Für *NaCl* als Koagulator waren die entsprechenden Zahlen 150, 70 und 300 Millimol i. L. Versetzt man demgemäß ein polydisperses Sol mit einer zur völligen Flockung unzureichenden Konzentration von *NaCl* und steigert diese Konzentration von Koagulation zu Koagulation, so enthält das erste Flockungsgut die gröbsten Micellen, das letzte die feinsten. Man kann die einzelnen Fraktionen in der Weise reinigen, daß man sie in Kochsalzlösungen peptisiert. Es lassen sich so zwei Grenzkonzentrationen finden, von denen die höhere praktisch völlig koaguliert; die etwa noch vorhandenen feineren Teilchen bleiben peptisiert und werden abgehebert. Die kleinere Grenzkonzentration peptisiert die Fraktion dagegen völlig. Die so gewonnenen monodispersen Sole zeigten makroskopisch wie ultramikroskopisch die geforderten Eigenschaften. Soweit sie sich auflösen ließen, waren in den leicht koagulierbaren die Teilchen größer als in den schwer koagulierbaren; auch die Farbe stufte sich entsprechend ab: die amikronischen Sole hellgelb und durchsichtig, die submikronischen auch in großer Verdünnung milchig-trübe. Kochsalz bewährt sich als Koagulator besonders, da die Flockung bei ihm so gut wie stets umkehrbar ist.

Auch die von geflocktem Schwefel adsorbierte *NaCl*-Menge hängt stark von der Teilchengröße ab, ein Zeichen, daß man es offenbar mit einer Oberflächenerscheinung zu tun hat. Die pro Gramm Schwefel adsorbierte *NaCl*-Menge betrug z. B. bei einem amikronischen Sol 1,23 Millimol, bei einem submikronischen nur 0,48 Millimol. Anscheinend befand man sich bei den von *Odén* gewählten Versuchsbedingungen immer im Gebiete der Adsorptionssättigung (vgl. S. 245); denn die adsorbierte Menge hing nicht von der *NaCl*-Konzentration in der Lösung ab. Eine Folge der Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Teilchengröße ist, daß in einem polydispersen Sol die zuerst ausgeschiedenen größeren Micellen der Lösung

weniger Koagulator entziehen als die später ausgeschiedenen feineren Micellen. Dies bestätigte sich auch im Versuch.

Es sei noch ausdrücklich bemerkt, daß die Gesetzmäßigkeiten der Tab. 165, die sich den Zahlen nach auf ein amikronisches Sol beziehen, durchaus erhalten bleiben, wenn man zu submikronischen übergeht.

Nun stellen sich zwischen dem ausgeflockten Schwefel und dem in der Flüssigkeit zurückbleibenden Schwefel gut gekennzeichnete Gleichgewichte ein, die glatt von oben und unten erreicht werden, und die stark von der Elektrolytkonzentration, der Teilchengröße und der Temperatur abhängen, eine Erscheinung, wie ihresgleichen in der Kolloidchemie bisher noch nicht bekannt ist. *Svedberg*[1]) hat die Erscheinung zuerst eingehender untersucht, nachdem *Debus*[2]) und *Raffo*[3]) schon die glatte Peptisierbarkeit beim Erwärmen beobachtet hatten. Die koagulierten Micellen haben sozusagen eine bestimmte »Löslichkeit« oder richtiger Peptisierbarkeit, denn von einer wahren Löslichkeit unterscheidet sie sich dadurch, daß es sich ja zum Teil um ultramikroskopisch sichtbare Teilchen handelt, und daß sie in ganz anderer Weise von der Teilchengröße abhängt, als die wahre Löslichkeit. Bei einem monodispersen Sol von bestimmter Teilchengröße kann man den Schwefelgehalt S des Sols mit der Temperatur durch eine Gleichung

$$S = Ke^{t - t_0} \qquad (3)$$

verknüpfen, in der K und t_0 Konstanten sind. Wieweit sich die Beziehung bewährt, zeigt die nachfolgende Tabelle.

Tabelle 168.

Temperaturgleichgewicht eines gleichkörnigen, submikronischen Schwefelsols.

NaCl-Gehalt der intermicellaren Flüssigkeit 0,101-molar.
$K = 11{,}11$; $t_0 = 14{,}5°$.

t (in Grad)	S (beobachtet; g Schwefel auf 1000 ccm Sol)	S (berechnet)
10,0	0,1	0,1
11,5	0,5	0,5
14,9	15,3	16,7
17	140	135,4
17,5	222,3	223,2

[1]) Kolloidzeitschr. **4**, 49 (1909).
[2]) Lieb. Ann. **244**, 76 (1888).
[3]) Kolloidzeitschr. **2**, 358 (1908).

Vergleicht man mit diesem Sol ein gleichfalls monodisperses mit größeren Micellen, so erweisen sich t_0 und K als größer, d. h. bei der gleichen Temperatur ist die peptisierte Schwefelmenge kleiner als beim feinkörnigen Sol; der untere Ast der steiler ansteigenden Kurve in Fig. 122 entspricht dem feineren Sol 1, die untere, weniger steil ansteigende Kurve dem gröberen Sol 2. Die Kurven enden oben in Punkten, denen eine völlige Peptisierung des Flockungsgutes entspricht; sie münden unten in die Abszissenachse bei einer Temperatur, bei der eine völlige Flockung statthat.

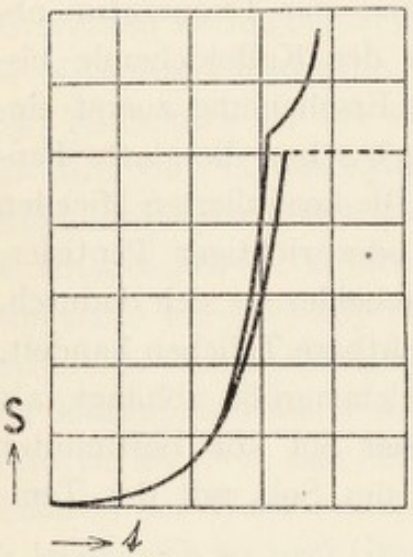


Fig. 122. Abhängigkeit der Peptisierbarkeit der Schwefelmicellen von Temperatur und Teilchengröße.

Hat man ein Sol, das sowohl Teilchen des Sols 1 wie solche des Sols 2 enthält[1]), so setzt sich wie in der obere Kurven ein oberer Ast an den unteren an: Zuerst werden beim Anstieg der Temperatur die feineren Micellen peptisiert, dann erst die gröberen, so daß eine weitere Zunahme des S-Gehaltes mit einem Knick einsetzt. Es ist leicht einzusehen, daß, wenn ein Sol sehr nahe gleiche Mengen von Teilchen regelmäßig abgestufter Größe enthält, die S-t-Kurve sich zu einer Folge kleiner Bogen, d. h. zu einer Geraden verwischt. Man hat hier also einen neuen Weg (vgl. S. 547), um zu entscheiden, ob man ein polydisperses oder monodisperses Sol vor sich hat: Bei einem monodispersen gilt die untere Kurve, bei einem polydispersen tritt eine vielzackige Kurve oder unter Umständen eine Gerade auf. Auch diese Folgerungen ließen sich durchaus durch den Versuch bestätigen.

Ähnlich wie eine Zunahme der Teilchengröße wirkt eine Zunahme der Elektrolytkonzentration. t_0 — in geringerem Grade K — wird größer, es ist also bei einem höheren Elektrolytgehalt eine höhere Temperatur erforderlich, um die gleiche Schwefelkonzentration in der Flüssigkeit zu erzielen, als bei kleineren Salzgehalten.

Die großen *NaCl*-Mengen, die meist in den von *Odén* untersuchten Solen vorhanden waren, sind für die Beständigkeit des Sols nicht erforderlich. *Odén* konnte die Elektrolyte so gut wie vollständig entfernen; er verdrängte erst das *NaCl* durch *HCl* und elektrolysierte dann das Sol in einem Rohr, in dem die Anode durch eine Kollodiummembran von dem Innern des Gefäßes getrennt war. Die Elektrolyte traten in den Anoden-

[1]) Siehe *Odén*, Der kolloide Schwefel, S. 162 u. folg.

raum und konnten von Zeit zu Zeit entfernt werden, indem man die dort befindliche Flüssigkeit durch reines Wasser ersetzte. Die Schwefelmicellen sammelten sich infolge der Kataphorese an der Kollodiummembran und ließen sich schließlich durch reines Wasser zu einem beständigen Sol peptisieren. Damit wird nur gesagt, daß das *NaCl* und die freie Salzsäure völlig entfernt werden können, nicht aber oder nicht vollständig die Pentathionsäure, die in den Micellen enthalten ist. Da diese als aktiver Elektrolyt für die Beständigkeit maßgebend ist, so versteht man, weshalb sich die so behandelten Micellen wieder peptisieren lassen.

Aus den bisherigen Untersuchungen geht noch nicht hervor, wieweit die Natur der verschiedenen Ionen die Peptisierbarkeit der ausgeschiedenen Micellen beeinflußt. Im allgemeinen ist die Flockung bei den *Odénschen* Solen umkehrbar, wenn der Elektrolyt — mit Ausnahme der Alkalien und der alkalisch reagierenden Salze — nicht zu lange und in nicht zu großer Konzentration einwirkt; namentlich bei den stark koagulierenden Salzen mit mehrwertigen Kationen läßt sich bald ein Teil des geflockten Schwefels nicht wieder peptisieren. Es erklärt sich dies zum Teil in der auf S. 649 beschriebenen Weise: Die Schwefeltröpfchen haften zunächst nur aneinander, ohne zu verschmelzen. Im Laufe der Zeit tun sie dies aber mehr und mehr, und bei dieser Vergröberung spielen ähnliche Umstände eine Rolle wie bei der Koagulation selbst (vgl. S. 625); schließlich geht dann allmählich die Umwandlung $S_\mu \rightarrow S_\lambda$ vor sich. In der Tat finden sich in alten Schwefelsolen stets Schwefelkristalle[1]), und es konnte an ausgeflocktem Schwefel ein Adsorptionsrückgang verfolgt werden (vgl. S. 623). Ganz ähnliches galt ja für die Flockung und Peptisation von Hydroxydsolen (vgl. S. 648).

Voraussichtlich ist aber auch der Gehalt an Pentathionsäure für die Peptisierbarkeit entscheidend, und es wird für sie weiter die größere oder geringere Beständigkeit der polythionsauren Salze maßgebend sein. Daß bei Gegenwart eines Überschusses von OH'-Ion stets nichtumkehrbar geflockt wird, ebenso bei der Einwirkung von H_2S, beruht ja auf einer Zerstörung der Pentathionsäure (vgl. S. 850).

Die Vergröberung der Schwefelflocken und ihre allmähliche Kristallisation und damit der Adsorptionsrückgang sind stark von der Temperatur abhängig. Sie erfolgen deshalb bei niedriger Temperatur langsam, so daß man dort unter Bedingungen noch peptisieren kann, unter denen es bei höherer Temperatur unmöglich ist. So kommt es, daß die Micellen der

---

[1]) *Odén*, Der kolloide Schwefel, S. 173 u. folg.

Odénschen Sole beim Gefrieren und Wiederauftauen auch glatt wieder peptisiert werden[1]).

Die Micellen des Schwefelsols sind chemisch recht reaktionsfähig. Von den mannigfachen Reaktionen, die *Raffo*[2]) beschreibt, sei die Reaktion mit Silbernitrat- und Silbersulfatlösungen unter Bildung von Schwefelsilber hervorgehoben. Die leichte Bildung von Schwermetallsulfiden macht es verständlich, daß *Odén*[3]) durch Wechselwirkung von Schwefelsolen mit Schwermetallsalzlösungen — außer Silbersalzen wurden auch Lösungen von Goldchlorid und Platinchlorwasserstoffsäure untersucht — Sole der Edelmetallsulfide erzeugen konnte. Die merkwürdige Wechselwirkung des *Odénschen* Sols mit As_2S_3-, *Se*- und *Ag*-Solen und die Rolle, die wahrscheinlich die Pentathionsäure dabei spielt, wurde schon früher (vgl. S. 656 u. 672) beschrieben.

Hydrophile Sole von Oxyden und Hydroxyden.

Ihrer chemischen Natur nach schließen sich diese Sole so eng an die oben (S. 715) behandelten »hydrophoben« Sole der Metalloxyde und -hydroxyde an, daß es willkürlich erscheinen mag, wenn man sie hier gesondert betrachtet. Aber die Beständigkeitsbedingungen sind doch in so vielen Hinsichten verschieden, daß ich diese Trennung für gerechtfertigt halte. Es sind fast durchweg Hydroxyde von Säurecharakter, die in diese Gruppe gehören, und die Elemente, deren Oxyde und Hydroxyde in Frage kommen, sind vielfach Metalloide oder stehen ihnen doch näher als das bei den Elementen der Fall war, deren Oxyde und Hydroxyde hydrophobe Sole geben.

1. Die Kieselsäuresole.

Da ist zunächst das Sol der Kieselsäure, das schon von *Th. Graham*[4]) eingehend untersucht worden ist. Man gewinnt es wesentlich durch Kondensationsverfahren: Die Kieselsäure wird aus ihren Salzen in Lösung durch Salzsäure ausgeschieden und das Sol durch Dialyse gereinigt, oder eine geeignete flüchtige Siliziumverbindung, das Siliziumchlorid oder der Äthylester der Kieselsäure $Si(OC_2H_5)_4$[5]), werden durch Wasser hydrolytisch gespalten und diese Lösung dann dialysiert. Recht sauber und

[1]) *Odén*, Der kolloide Schwefel, S. 67.
[2]) *Raffo* u. *Pieroni*, Kolloidzeitschr. **7**, 158 (1910).
[3]) Der kolloide Schwefel, S. 184—185.
[4]) Lieb. Ann. **121**, 36 (1862), **135**, 65 (1865); Pogg. Ann. **123**, 529 (1864).
[5]) *Grimaux*, Compt. rend. **98**, 1437 (1884).

einwandfrei scheint das Verfahren von *Ebler* und *Fellner*[1]), die den Dampf des Siliciumchlorids in Wasser einleiten, dialysieren und eindampfen. Es ist nicht richtig, daß erhebliche Mengen Elektrolyte nötig sind, damit sich die Sole halten. *Zsigmondy*[2]) konnte durch wirksame Dialyse ein Sol, das er durch Wechselwirkung von Wasserglaslösung mit Salzsäure bereitet hatte, so gut wie völlig elektrolytfrei machen; kleine, als Verunreinigungen vorhandene Reste von Na_2SO_4 waren schwer zu entfernen. Vorteilhaft ist es aber bei der Herstellung, wenn die Säure im Überschuß ist: man gießt deshalb die Wasserglaslösung — etwa eine 10%ige — in die 10%ige Salzsäure[3]).

In ausgesprochener Weise tritt bei diesen Solen eine Erscheinung auf, die sich bei anderen Hydroxydsolen merkbar, aber doch in weit geringerem Grade angedeutet findet. Die frisch aus dem Silikat abgeschiedene Kieselsäure ist nicht kolloid, sondern in wahrer Lösung vorhanden: sie diffundiert rasch durch Membranen und gibt eine erhebliche Gefrierpunktserniedrigung, wie dies zuerst von *Mylius* und *Groschuff*[4]) beobachtet wurde. Von vornherein und schnell — nach den Angaben der genannten Forscher noch beschleunigt durch das anwesende Silikat — vergröbern sich die Teilchen der Kieselsäure; sie diffundieren zunächst weniger und schließlich gar nicht mehr durch die Membran, die Gefrierpunktserniedrigung wird geringer. Man kann diese Umwandlung auch dadurch verfolgen, daß die ursprüngliche kristalloide Lösung der Kieselsäure Eiweißsole nicht zu flocken vermag, während die immer mehr kolloid werdende Lösung diese Fähigkeit in zunehmendem Maße gewinnt. Es läßt sich noch nicht sicher sagen, worauf dieser Vorgang beruht: Ob es mehr darauf ankommt, daß aus einfachen Kieselsäuren Polykieselsäuren entstehen, die größere Micellen geben, ob die von vornherein vorhandenen kristalloiden Teilchen schon Polykieselsäuren sind, nur äußerst feine Amikronen, die sich immer mehr vergröbern, ob schließlich eine Hydratation wichtiger ist als die Polymerisation, oder ob sich alle diese Vorgänge oder mehrere von ihnen nebeneinander abspielen.

Jedenfalls ist es dieser Vorgang, der auch weiterhin die Beständigkeit

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 1915 (1911).

[2]) *Zsigmondy* u. *Hayer*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **68**, 169 (1910).

[3]) *Kieseritzky* [Die Gerinnung des Faserstoffs, Alkalialbuminats und Azidalbumins, verglichen mit der Gerinnung der Kieselsäure. Diss., Dorpat, 1882] glaubt die Haltbarkeit der SiO_2-Sole dadurch gesteigert zu haben, daß er während der Dialyse ihnen HCl zusetzte und so vermied, daß bei der raschen Dialyse des HCl das Sol zu früh an ihr verarmte.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 116 (1906).

der Kieselsäuresole in erster Linie beherrscht. Auf ihm beruht es wohl, daß bei diesen Solen hervorstechender als bei anderen eine obere Grenze für die Konzentration vorhanden ist, die sich schwer überschreiten läßt. *Th. Graham*[1]) beschreibt ein Sol, das 140 g i. L. enthielt, aber in kurzer Zeit zu einer Gallerte erstarrte. *Zsigmondy*[2]) gelang es nicht, Sole zu bereiten, die mehr als 120 g enthielten. Sole, in denen etwa 10 g i. L. vorhanden sind, halten sich nach seinen Angaben jahrelang. Aber man gewinnt nach allen Mitteilungen den Eindruck, daß man mit einem geeigneten Reagens auch bei solchen verdünnten Solen fortlaufend eine Veränderung im gleichen Sinne würde feststellen können. So fand *Garrett*[3]), daß die Zähigkeit von Kieselsäuresolen dauernd im Laufe langer Zeiten zunimmt.

Die Empfindlichkeit gegen Elektrolyte ist nach Versuchen von *Pappadà*[4]) im allgemeinen gering. Eine rasche Flockung oder Gelbildung, wie etwa beim Aluminiumhydroxydsol, wird bei Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle nicht beobachtet; wohl wird das Gelatinieren beschleunigt, aber es vollzieht sich doch verhältnismäßig langsam, in einer 1-molaren Lösung von $CsNO_3$, einem verhältnismäßig wirksamen Salz, in etwa 20 Stunden. Dies spricht im Grunde gegen die eine der erwähnten Möglichkeiten, daß es sich bei der Vergröberung der Micellen um einen wesentlich kolloidchemischen Vorgang handelt, wie er früher bei den Fe_2O_3-Solen (vgl. S. 626) oder bei dem Adsorptionsrückgang (vgl. S. 622) erörtert wurde; eine mehr chemische Polymerisation und Hydratation ist wahrscheinlicher. Mit einem erheblichen Einfluß der Hydratation würde im Einklang stehen, daß nach *Pappadà* bei der Beschleunigung der Gelbildung durch Alkalisalze die lyotrope Folge der Kationen wieder stark hervortritt, wie beim Schwefelsol und bei negativen Hydroxydsolen (vgl. S. 585): Lithiumsalze beschleunigen am wenigsten, Cäsiumsalze am stärksten.

Auch Alkalien gegenüber verhält es sich merklich anders als hydrophobe Sole. Da die Teilchen des Kieselsäuresols in schwach alkalischer, neutraler und schwach saurer Lösung negativ geladen sind, so hätte man erwarten müssen, daß OH'-Ion auflädt und die Beständigkeit erhöht. Das Gegenteil ist der Fall. Schon nach Zusatz von wenig Alkali erscheint das Sol stärker getrübt; setzt man dann ein Alkalisalz hinzu, so tritt augenblicklich eine starke Flockung oder völlige Gelatinierung ein, während das Sol ohne Zusatz von freiem Alkali bei der gleichen Alkalikonzentration für eine lange Zeit völlig unverändert bleibt. Bei größeren OH'-Ionenkonzen-

[1]) Lieb. Ann. **121**, 37 (1862).
[2]) Kolloidchemie. 3. Aufl. S. 211.
[3]) Loc. cit., S. 741.
[4]) Gazz. chim. ital. **33**, II, 272 (1903); **35**, I, 78 (1905).

trationen ist diese Begünstigung der Gelatinierung durch Alkali weniger ausgesprochen; es scheint also bei einer gewissen kleinen OH'-Ionenkonzentration ein Optimum der Wirkung zu liegen. So erklären sich auch die Angaben *Flemmings*[1]), der mit undialysierten, $NaCl$-haltigen Kieselsäuresolen die Gelatinierungsgeschwindigkeit unter dem Einfluß verschiedener H'- und OH'-Ionenkonzentrationen verfolgte, und bei einem gewissen kleinen OH'-Ionenüberschuß ein Maximum der Geschwindigkeit fand. Ob diese Sensibilisierung durch OH'-Ion oder Alkalisilikat mit der früher erörterten Sensibilisierung (vgl. S. 799) in Beziehung gesetzt werden darf, ist fraglich; vielleicht hängt sie eher mit der Beobachtung von *Mylius* und *Groschuff* zusammen, daß Alkalisilikate die Umwandlung der kristalloiden Kieselsäure in kolloide verursachen oder begünstigen.

In einigen Hinsichten wird man an einen Einfluß der negativen Ladung auf die Beständigkeit erinnert, so, wenn Aluminiumsulfat (allerdings in verhältnismäßig großen Konzentrationen) und Salze basischer Farbstoffe rasch koagulieren. Daß dies auch Sole des Eiweißes, des Leims und andere tun, wird man kaum als eine Koagulation entgegengesetzt geladener Sole ansehen (vgl. S. 657), eher vielleicht als eine Bildung schwer löslicher gallertartiger Silikate der betreffenden Eiweißstoffe oder als eine Sensibilisierung im Sinne der Sensibilisierung des Fe_2O_3-Sols durch Albumin und ähnliche Vorgänge (vgl. S. 799).

Merkwürdig empfindlich scheinen Kieselsäuresole gegen pulverförmige feste Stoffe zu sein. *Graham*[2]) brachte ein 5%iges Sol in wenigen Stunden zum Gelatinieren, indem er geriebenen Graphit zusetzte.

Die gallertig oder flockig abgeschiedene Kieselsäure läßt sich in Wasser und sauren Lösungen nicht wieder peptisieren. Wohl aber gelingt es mit Alkalien. Die Einwirkung wässeriger, ziemlich konzentrierter NH_3-Lösungen hat *R. Schwarz*[3]) untersucht. Es ergab sich folgendes: zeitlich zuerst tritt ein Peptisieren der Kieselsäure ein; bei längerer Dauer der Einwirkung wird zunehmend mehr kolloide Kieselsäure echt gelöst. Die Veränderung der Leitfähigkeit läßt die Anwesenheit von Silikationen erkennen. Mit wachsendem Alter des Kieselsäuregels nimmt die Auflösungsgeschwindigkeit stark ab. Auch hier fanden *Schwarz* und *Liede*[4]) eine a- und b-Form der Kieselsäure, wie sie bei der Zinnsäure (S. 867) näher erörtert werden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 443 (1902).

[2]) Lieb. Ann. **135**, 67 (1865).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **49**, 2358 (1916): **52**, 601 (1919); *R. Schwarz* u. *Souard* ebendort **53**, 1 (1920); *R. Schwarz* u. *Liede*, ebendort **53**, 1509 (1920); *R. Schwarz*, Kolloidzeitschr. **28**, 77 (1921).

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **53**, 1680 (1920).

Bei der Kieselsäure ist auch die Wärmetönung bei der Koagulation gemessen worden. *Wiedemann* und *Lüdeking*[1]) koagulierten die frisch mit *HCl* aus Wasserglaslösung in Freiheit gesetzte Kieselsäure mit Ammoniak und fanden pro Gramm SiO_2 Werte von + 11,3 bzw. 12,2 g Kalorien. Auch *Doerinckel*[2]) fand mehrere Grammkalorien pro Gramm SiO_2. Die Wärmeentwicklung ist also jedenfalls größer als bei den hydrophoberen Solen (vgl. S. 643).

Auch aus Kieselsäuresolen kann man Kristalle von Quarz und Tridymit gewinnen, wie aus Schwefelsolen Schwefelkristalle. Aber der Vorgang vollzieht sich weit langsamer; man hat solche Kristalle erst erhalten, wenn man die in einem Rohre eingeschmolzenen Sole wochen- oder monatelang auf Temperaturen von 250° und darüber erhitzte[3]).

Die Kieselsäuresole sind unter dem Ultramikroskop weitgehend optisch leer.

2. Die Zinnsäuresole.

Die Zinnsäuresole haben bei einer gewissen Ähnlichkeit mit den Kieselsäuresolen doch ein recht eigenes Gepräge. Man kann kolloide Zinnsäurelösungen gewinnen, indem man aus einer wäßrigen Stannatlösung die Zinnsäure mit Salzsäure ausscheidet und dialysiert[4]). Auch der umgekehrte Weg ist gangbar. Man scheidet die Zinnsäure aus, indem man eine verdünnte Zinnchloridlösung in eine verdünnte Ammoniaklösung gießt und dialysiert[5]). Zum Unterschied von der Kieselsäure läßt sich ein ausgeschiedenes Gel von Zinnoxydhydrat meist leicht peptisieren. Man kann deshalb ein Sol auch in der Weise bereiten, daß man eine Zinnchloridlösung mit viel Wasser hydrolysiert und nach dem Auswaschen peptisiert[6]). *Mecklenburg*[7]) verwendet statt der Zinnchloridlösungen solche von Stannisulfat in konzentrierter Schwefelsäure, die er zur Hydrolyse in überschüssiges Wasser tropfen läßt. Das ausgeschiedene Oxydhydrat wird wiederum gewaschen und peptisiert. Man kann auch mit *Zsigmondy*[8]) zum Oxydhydrat gelangen, indem man durch eine verdünnte $SnCl_2$-Lösung Luft leitet, bis zum Verschwinden der Chlorionenreaktion dekantiert und mit Ammoniak peptisiert.

---

[1]) Wied. Ann. **25**, 145 (1885).

[2]) Loc. cit. S. 643.

[3]) *de Senarmont*, Ann. d. chim. et d. phys. (3), **32**, 129 (1851); *v. Chrustschoff*, N. Jahrb. d. Mineral. **1**, 205 (1887); *Bruhns*, ebendort **2**, 62 (1899).

[4]) *Th. Graham*, Pogg. Ann. **123**, 538 (1864).

[5]) *E. A. Schneider*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 82 (1894).

[6]) *Zsigmondy*, Lieb. Ann. **301**, 370 (1898).

[7]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 207 (1912).

[8]) Lieb. Ann. **301**, 369 (1898).

Als Peptisatoren eignen sich sowohl Alkalien wie Ammoniak, als auch Salzsäure und Oxalsäure; es macht sich also die amphotere Natur der Zinnsäure geltend. Die mit Alkali erzeugten Sole sind negativ, die mit Säuren erzeugten positiv.

Die negativen Zinnsäuresole unterscheiden sich so wenig von den oben betrachteten elektrokratischen Hydroxydsolen, daß es vielleicht kaum berechtigt ist, sie von ihnen zu sondern. Zum Peptisieren einer gewissen Menge Zinnsäuregel ist eine bestimmte Menge Alkali erforderlich; nach *Zsigmondy* und *Heinz*[1]) ist Kalilauge ein besserer Peptisator als Natronlauge. Es hängt von der Natur des zu peptisierenden Gels ab, welche Alkalimenge noch gerade zum Peptisieren genügt. In einem Beispiel betrug sie 0,033 Millimol K_2O auf 1 g SnO_2, in einem anderen nur 0,0066 Millimol K_2O auf 1 g SnO_2. In beiden Fällen wurde langdauernd erhitzt. Die Menge Peptisator wurde planmäßig verändert bis zu einem Verhältnis von 3,3 Millimol K_2O auf 1 g SnO_2.

Gerade am Beispiel der Zinnsäure konnte *Zsigmondy*[2]) recht anschaulich seine Erklärung des Peptisierens zuerst entwickeln. Das Alkali bildet Stannat SnO_3K_2. Das Stannation SnO_3'' wird wahrscheinlich von der Zinnsäure stark adsorbiert oder bildet, wenn man diese Anschauungsweise vorzieht, im Sinne der *Wernerschen* Theorie mit SnO_2 und H_2O hochmolekularer Komplexe. Verwendet man die oben berührte (vgl. S. 535), von *Zsigmondy* vorgeschlagene bildliche Darstellung, so kann man die Micellen des alkalischen Zinnsäuresols in der nachfolgenden Weise darstellen:

$$\left[\begin{matrix} SnO_2 \\ H_2O \end{matrix}\right] SnO_3''(K')_2.$$

Es werden also die Doppel- oder Mehrfachteilchen, die das zu peptisierende Gel zusammensetzen, aufgeladen, ihr Aneinanderhaften verringert oder aufgehoben und sie infolge der *Brownschen* Bewegung in der Flüssigkeit verteilt. Je mehr Peptisator man zusetzt, um so weiter geht die Aufteilung der Mehrfachteilchen in solche von kleinerer Teilchenzahl, schließlich in einfache Einzelmicellen, die gar nicht mehr oder nur sehr langsam weiter verändert und verkleinert werden können. Diese Auffassung wird dadurch erhärtet, daß, wenn man Sole mit wenig Peptisator durch Kollodiummembranen ultrafiltriert, die Zinnsäure so gut wie vollständig auf dem Filter zurückbleibt — die Teilchen sind also groß —, während

[1]) *Heinz*, Über kolloide Zinnsäuren wechselnden Alkaligehaltes. Diss., Göttingen, 1914.

[2]) *Heinz*, loc. cit.; *Zsigmondy*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **89**, 210 (1914).

mit wachsender Peptisatormenge mehr und mehr Zinnsäure durch das Filter geht. Unter dem Ultramikroskop zeigen die Sole mit wenig Peptisator einen kräftigen Lichtkegel, bei denen mit mehr Peptisator wird der Lichtkegel immer undeutlicher, um schließlich ganz zu verschwinden. Auch das Anwachsen des osmotischen Druckes von Solen mit steigender Peptisatormenge läßt sich im gleichen Sinne deuten.

Wie empfindlich die zum Peptisieren erforderliche Alkalimenge gegenüber kleinen Veränderungen des zu peptisierenden Zinnsäuregels ist, geht aus folgenden Versuchen[1]) hervor. Es genügt das Aneinanderdrängen der Micellen eines Sols durch Ultrafiltrieren, ja durch bloßes Abfiltern auf ein Papierfilter, um die zum Peptisieren erforderliche Alkalimenge stark zu steigern: Ein Gel, das sich ursprünglich noch mit 0,0066 Millimol K_2O auf 1 g SnO_2 vollständig peptisieren ließ, erforderte nach dem Abfiltern auf ein Papierfilter 0,165 Millimol K_2O auf 1 g SnO_2; nach kräftigem Absaugen durch ein Kollodiumfilter gar 0,33 Millimol K_2O auf 1 g SnO_2.

Die Flockung durch Elektrolyte gleicht insofern der hydrophober Sole, als deutlich die Natur der Kationen überwiegt. Der Einfluß der Wertigkeit ist aber stark verwischt. Wohl wirken die einwertigen Kationen der Alkalimetalle verhältnismäßig schwach und erfordern größere Konzentrationen als die mehrwertigen Kationen und das $H^{\cdot}$-Ion; aber diese wirken ziemlich genau in äquivalenten Mengen gleich stark. Ein solches Verhalten ist nun nicht notwendig im Widerspruch mit der Adsorptionstheorie der Koagulation. Denn wenn sich die Adsorption nicht nach der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme vollzieht, sondern nach dem *Henry*-Satz — was ja vielfach vorkommt, und gerade auch bei Hydroxyden (vgl. S. 258) —, so muß ja ein solches Verhalten statthaben, wenn — wie früher angenommen (vgl. S. 579) — die Kationen in äquimolarer Konzentration angenähert gleich stark adsorbiert werden. Leider ist noch nicht geprüft worden, ob etwa die Adsorptionsisotherme für die Zinnsäuremicellen gemäß dem *Henry*-Satz eine durch den Nullpunkt gehende Gerade ist. Daß die stark wirkenden Kationen, das $H^{\cdot}$-Ion und die mehrwertigen, in die Flocken gehen, wurde nachgewiesen.

Wie bei den negativen Hydroxydsolen des Mo_2O_5 und V_2O_5 (vgl. S. 648) lassen sich die durch die schwach wirkenden Alkalikationen koagulierten Flocken durch bloßes Auswaschen mit Wasser glatt wieder peptisieren, während dies bei den stark wirkenden Kationen, wie $H^{\cdot}$-Ion und den mehrwertigen, nicht gelingt.

---

[1]) Versuche von *Zsigmondy* u. *Glixelli*, siehe *Zsigmondy*, Kolloidchemie. 3. Aufl. S. 245 u. folg.

Die zur Flockung nötige Elektrolytkonzentration liegt im allgemeinen etwas höher als meist sonst bei hydrophoben Solen. Sie ist angenähert der zum Peptisieren gebrauchten Menge *KOH* äquivalent. Dies bedeutet, daß entweder die ganze Menge des zugesetzten Alkalis als aufladender aktiver Elektrolyt an die Micellen geht, oder doch stets der gleiche Bruchteil.

Eine Untersuchung der Leitfähigkeit dieser Sole durch *Varga*[1]) stimmt mit diesen Erfahrungen gut überein. Er maß sowohl die Leitfähigkeit des Sols an sich, wie die der durch Ultrafiltration gewonnenen intermicellaren Flüssigkeit, von denen sich als Differenz die Leitfähigkeit der Micellen ableiten ließ. Die ersten kleinen, dem Zinnoxydhydratgel zugesetzten Alkalimengen lassen nur eine rasch sich absetzende Suspension entstehen. Die Leitfähigkeit steigt zuerst nur sehr wenig, das sich bildende Alkalistannat ist also derartig an die Micellen gebunden, daß es für die Überführung der Elektrizität praktisch nicht in Frage kommt. Erst bei größeren Alkalimengen, wenn das Gel zu einem beständigen Sol mit viel kleineren Micellen peptisiert wird, nimmt die Leitfähigkeit stark zu, sowohl die der intermicellaren Flüssigkeit, wie namentlich die der Micellen; diese beteiligen sich also stark an der Leitfähigkeit, ganz wie bei den Seifenlösungen. Da die bei der Koagulation zugesetzte Elektrolytmenge angenähert der gesamten zugesetzten Alkalimenge äquivalent ist, so geht daraus hervor, daß dabei das ganze Kation des Stannats mit dem Kation des zugesetzten Elektrolyten in Austausch tritt, daß sich dagegen an der Elektrizitätsleitung die mehr im Innern der Micellen befindlichen Kationen nicht beteiligen. Dies entspricht den Erfahrungen von *Whitney* und *Ober*[2]), daß an koagulierten As_2S_3-Flocken gebundenes Kation beim Behandeln mit einem anderen Elektrolyten vollständig ausgetauscht wird. Es war von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß die in den koagulierten Flocken enthaltenen Kationen sich nur wenig an der Elektrizitätsleitung beteiligen würden.

Bei dem Peptisieren der Zinnsäuregele mit Salzsäure[3]) sind weit höhere Konzentrationen erforderlich als mit Alkali, auf 1 g SnO_2 etwa 26,5 — 132 Millimol *HCl* —, auf 1 Mol SnO_2 4—20 Mol *HCl* —. Obwohl die Salzsäuremenge größer ist, als notwendig wäre, um das Zinn völlig in $SnCl_4$ zu verwandeln, bildet sich bei der Einwirkung in der Kälte nur wenig Tetrachlorid, ein großer Teil des Zinns ist kolloid in Lösung: es wird

[1]) Kolloidchem. Beihefte **11**, 3 (1919).

[2]) Loc. cit., S. 586.

[3]) *R. Franz*, Beiträge zur Chemie der Zinnsäure vom kolloidchemischen Standpunkt aus. Diss., Göttingen, 1913.

vom Ultrafilter zurückgehalten und zeigt Eigenschaften, die von denen der ursprünglichen Gele und des Peptisators abhängen. Man hat es mit Elektrolytlösungen zu tun, die Kolloidteilchen enthalten; derartige Zinnsäuresole gehören wohl zu einer Gruppe hydrophiler Sole, von denen später noch Beispiele besprochen werden, z. B. die Lösungen der Viskose u. a. (vgl. S. 877); bei diesen müssen erhebliche Elektrolytkonzentrationen anwesend sein, damit überhaupt die Micellen peptisiert bleiben. Die positive Natur dieser kolloiden Lösungen macht sich darin geltend, daß Sulfate flockend wirken, und auch *HCl* in viel höherer Konzentration. Die Koagulation durch andere Anionen wurde noch nicht näher untersucht. Im Gegensatz zu den beständigen Alkalisolen sind die salzsauren Sole unbeständig, erleiden dauernd Veränderungen und werden schon in der Hitze koaguliert.

Die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen bei den Zinnsäuresolen wird nun dadurch gesteigert, daß man vielleicht noch ausgesprochener als bei den Schwefelsolen Einzelteilchen — Primärteilchen oder Teilchen erster Ordnung — ganz verschiedener Art haben kann, je nach den Bedingungen, unter denen die zu peptisierenden Gele gewonnen wurden, und daß diese Teilchen ihre Eigenschaften in kolloider Lösung bei mancherlei Behandlungsweisen verhältnismäßig unverändert beibehalten. *Mecklenburg*[1]) hat zuerst diese Erscheinungen näher untersucht und ihre vielseitige Wichtigkeit erkannt. Er stellte die verschiedenartigen Primärteilchen folgendermaßen her: Eine Lösung von Stannisulfat in Schwefelsäure wurde durch Einfließenlassen in Wasser hydrolysiert; das Wasser hatte verschiedene Temperatur, in der ersten Probe 0°, in einer weiteren 25°, in noch weiteren 50, 75 und 100°. Die Wassermenge war nicht so groß, daß sich unter den Versuchsbedingungen gleich Zinnsäure abschied, dies war erst bei den Temperaturen über 50° der Fall. Stets wurde die zunächst gewonnene wäßrige Lösung mit einem gleichen Überschuß von Wasser versetzt, um die Zinnsäure auszuscheiden. Schon äußerlich unterschieden sich die nach dem Waschen und Trocknen erhaltenen Säuren: Die bei 0° gewonnene war fast durchsichtig, die bei 100° stärkeartig und undurchsichtig; die anderen standen in ihrem Aussehen dazwischen. Dementsprechend war auch der Wassergehalt sehr verschieden; bei dem 0°-Präparat etwa 32 Millimol H_2O auf 1 g SnO_2, bei dem 100°-Präparat 5,96 Millimol H_2O auf 1 g SnO_2.

Es spricht nun alles dafür, daß, dem größeren Adsorptionsvermögen

[1]) Loc. cit., S. 862.

für Wasser entsprechend, das 0°-Präparat aus kleineren Teilchen erster Ordnung besteht als das 100°-Präparat. Dies äußert sich einmal in dem Adsorptionsvermögen für Phosphorsäure; auf das Gramm SnO_2 berechnet, adsorbiert das 0°-Präparat mehr Phosphorsäure als das 100°-Präparat, und zwar bei einer Konzentration von etwa 40 Millimol P_2O_5 i. L. in der Lösung 0,68 Millimol P_2O_5 auf 1 g SnO_2 beim 0°-Präparat, 0,25 Millimol auf 1 g SnO_2 beim 100°-Präparat. Da die Adsorptionsisothermen affin sind (vgl. S. 251), so folgt daraus, daß die chemische Natur der Teilchen die gleiche ist und sie sich nur in der Größe ihrer Grenzflächen, demnach ihrer Teilchengröße, unterscheiden. Ähnliches gilt von der Adsorption von Ferrozyankalium. Beim Peptisieren gelingt es, die bei niedriger Temperatur bereiteten Gele mit HCl glatt zu klaren, haltbaren Solen zu lösen; bei dem 100°-Präparat gelingt es überhaupt nicht. Die zum Flocken dieser Sole erforderliche Konzentration von Na_2SO_4 ist anderseits unter vergleichbaren Bedingungen bei den Solen aus kalt bereiteten Präparaten höher als bei den in der Hitze bereiteten. Die kleinen Teilchen der bei niedriger Temperatur hergestellten Gele sind auch chemisch angreifbarer als die bei höherer Temperatur hergestellten; so wird durch Salzsäure in der gleichen Zeit bei ersteren mehr $SnCl_4$ gebildet als bei letzteren.

Nun konnte *Mecklenburg*[1]) zeigen, daß die schwer zu übersehende Erscheinungsgruppe, die man in der analytischen Chemie als Isomerie der Zinnsäuren zusammenfaßt, darauf zurückzuführen ist, daß man ja unter den gewählten Versuchsbedingungen SnO_2-Sole mit verschiedenartigen Primärteilchen erhält, die sich ebenso unterscheiden wie die in den eben erörterten Versuchen bei verschiedener Temperatur hergestellten. Die sogenannten *a*-Zinnsäuren enthalten Teilchen erster Ordnung, die in ihren Eigenschaften den kalt gewonnenen Primärteilchen entsprechen; sie entstehen in der Kälte durch die Wechselwirkung von Kristalloiden — $SnCl_4$ mit Alkali oder Stannat mit Säure — und lassen sich gut durch Säuren peptisieren. Die sogenannten *b*-Zinnsäuren oder Metazinnsäuren entstehen aus den *a*-Zinnsäuren durch Altern oder durch Erhitzen, d. h. durch beschleunigtes Altern. Ihre Teilchen erster Ordnung entsprechen den von *Mecklenburg* in der Hitze bereiteten Primärteilchen, ja sein bei 100° gewonnenes Präparat zeigt die Eigenschaften einer *b*-Säure noch krasser als die *b*-Säuren der analytischen Chemie: Es ist unlöslich in konzentrierter HCl, erst löslich beim Verdünnen mit Wasser; mit Sulfaten sehr leicht

[1]) Loc. cit., S. 862; ferner Zeitschr. f. anorg. Chemie **64**, 368 (1909); **84**, 121 (1913).

in der Kälte koagulierbar. Die einzige Reaktion, die anscheinend unmittelbar *b*-Säure gibt, ist die Auflösung von metallischem Zinn in *HCl*-haltiger Salpetersäure. Nach Beobachtungen von *R. Weber*[1]) und anderen erhält man aber bei sorgfältigem Kühlen erst eine klare SnO_2-Lösung — die *a*-Säure in Salpetersäure peptisiert —, die erst beim Erhitzen die unlösliche *b*-Säure absetzen läßt. Das Altern der Micellen, das bei der Kieselsäure rasch erfolgt (vgl. S. 859), geschieht anscheinend bei der Zinnsäure so langsam, daß man Sole verschiedenen Gepräges mit Teilchen von verschiedenem Alterszustand längere Zeit unverändert in der Hand haben kann.

Die Beschreibung des Verhaltens eines Zinnsäuresols ist also unvollständig, wenn man nicht angibt, mit welchen Teilchen erster Ordnung man es dabei zu tun hat. Die oben beschriebenen Erscheinungen bei der Alkali- und Säurepeptisation beziehen sich wesentlich auf eine Säure, die sich der *b*-Zinnsäure nähert. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß das Verhalten der Zinnsäuresole um so hydrophober wird, je mehr die Micellen den Charakter von solchen der *b*-Zinnsäuresole haben.

Durch die Primärteilchen allein läßt sich aber ein Zinnsäuresol auch nicht kennzeichnen[2]). Klares oder trübes Aussehen, Verhalten unter dem Ultramikroskop, Koagulationswert, umkehrbares Verhalten bei der Flokkung mit Alkalisalzen u. a. hängen nicht allein von der Natur der Teilchen erster Ordnung ab, sondern auch von den Teilchen zweiter und höherer Ordnung, d. h. solchen, die aus mehreren Einzelteilchen bestehen. Diese sind je nach der Vorgeschichte des zu peptisierenden Sols, der Art und Einwirkung des Peptisators in größerer oder kleinerer Zahl und mit verschiedenen Eigenschaften vorhanden. Es ist namentlich das Aussehen der Sole, das in sehr verwickelter Weise auch von den Teilchen höherer Ordnung abhängt.

Zocher[3]) macht zutreffend auf folgendes aufmerksam: Mit dem Ansteigen in der Vertikalreihe des periodischen Systems von Silizium über Zinn zum Blei werden die Metalle immer elektropositiver, die Verwandtschaft zum Wasser wird immer geringer. Die Kieselsäure bildet dementsprechend das am ausgesprochensten hydrophile Sol eines anorganischen Stoffes. Bei der Zinnsäure ist ein mehr hydrophobes Verhalten deutlich ausgeprägt, und die Sole der Bleisäure sind anscheinend rein hydrophob.

---

[1]) Pogg. Ann. **122**, 365 (1864).
[2]) *Mecklenburg*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 239 u. folg. (1912).
[3]) Über zinnsaure und bleisaure Salze. Diss., Berlin, 1920.

Bellucci und *Parravano*[1]) bereiteten sie als braune Sole durch Hydrolyse des Salzes $Pb(OH)_6K_2$ und fanden sie namentlich empfindlich gegen Kationen, den bei hydrophoben Solen geltenden Regeln entsprechend.

3. Andere hydrophile Hydroxydsole.

Bei der Besprechung der »hydrophoben« Hydroxydsole (vgl. S. 719) wurde schon betont, daß man bei vielen zwei Arten von Solen unterscheiden kann: wasserklare, meist durch Hydrolyse und Dialyse gewonnene und milchigtrübe, meist durch Peptisieren ausgeflockter Hydroxyde bereitete. Wahrscheinlich bestehen zwischen diesen die gleichen Unterschiede wie zwischen den *a*- und *b*-Zinnsäuresolen. Ein planmäßiger Vergleich zweier solcher Sole ist in größerem Umfang noch nicht durchgeführt worden. Einige Versuche in dieser Richtung haben *Kohlschütter* und *Frei*[2]) an Thoriumoxydsolen angestellt. Ein wasserklares Sol erhielten sie nach *A. Müller*[3]), indem sie frisch gefälltes $Th(OH)_4$ nach dem Auswaschen durch Erhitzen mit verdünnter HCl peptisierten; ein trübes Sol, indem sie ein ThO_2, das durch vorsichtiges Glühen (bei 500—600°, nicht über 800°) aus Thoriumoxalat bereitet war, mit HCl kolloid in Lösung brachten. Bei einigen Elektrolyten waren in der Tat die Koagulationswerte beim klaren Sol höher als beim milchig getrübten. Die aus dem klaren Sol mit Schwefelsäure koagulierten Flocken lösen sich leicht in dieser wieder auf, offenbar unter Bildung von Thoriumsulfat, während dies bei den Flocken, die aus den milchigen Solen stammen, nicht der Fall ist. Die hydrophile Natur des klaren Sols geht auch daraus hervor, daß es eingetrocknet eine gummiartige Masse bildet, die mit Wasser aufquillt; mit der so erhaltenen zähen Flüssigkeit kann man Papier wie mit Gummi arabicum leimen.

Ganz ähnlich sind die Unterschiede zwischen dem klaren Zirkonoxydsol, das man durch Dialyse einer Zirkonnitrat-[4]) oder einer Zirkonoxychloridlösung[5]) erhält, und dem trüben Sol, das man durch Kochen aus dem klaren bereiten kann. Auch von den Titansäuresolen ist Entsprechendes zu erwarten. *Th. Graham*[6]) hat sie hergestellt, indem er Titansalze mit Ammoniak fällte, den Niederschlag mit Salzsäure peptisierte und dialysierte. Ob das Altern der V_2O_5-Sole, wie es sich in dem allmählichen Auftreten der Doppelbrechung und der Schlierenbildung

---

[1]) Loc. cit. S. 512; ferner Gazz. chim. ital. **37**, I, 171 (1907).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 145 (1916).
[3]) Kolloidzeitschr. **2**, Suppl. 1, S. VI (1907).
[4]) *W. Biltz*, loc. cit., S. 715.
[5]) *Ruer*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 282 (1905).
[6]) Lieb. Ann. **135**, 77 (1865).

äußert (vgl. S. 558), die gleichen Gründe hat wie die eben beschriebenen Veränderungen bei den Kieselsäure-, Zinnsäure- und Zirkonoxydsolen, ist möglich, aber nicht sicher. Es spricht dagegen, daß man beim V_2O_5-Sol durch Verdünnen des Sols einen allmählichen Rückgang der Doppelbrechung hervorrufen kann; dies weist eher auf eine langsame Flockung als Ursache des Alterns hin. Die Untersuchungen über das Chromhydroxydsol[1]) reichen noch nicht aus, um zu entscheiden, ob das meist durch Hydrolyse der Salze hergestellte Sol mehr den Fe_2O_3- und Al_2O_3-Solen oder den mehr hydrophilen Solen gleicht.

Bei einigen anderen Hydroxydsolen, wie denen der Molybdänsäure und Wolframsäure, scheinen sich bevorzugt die Formen mit sehr kleinen Teilchen zu bilden, oder vielleicht richtiger das Altern erfolgt verhältnismäßig langsam. Sie gehören somit zu der Gruppe von Solen, zu der etwa auch die Seifen, die Dextrine, viele Farbstoffe u. a. gehören, die, ausgesprochen hydrophil, den Übergang zu den wahren Lösungen bilden (mit Molargewichten von einigen 1000). *Th. Graham*[2]) erhielt die genannten Sole aus Natriummolybdat- bzw. Natriumwolframatlösungen, die mit HCl angesäuert waren. Das Molybdänsäuresol war gelb, das Wolframsäuresol farblos, beide anscheinend ganz unempfindlich gegen Elektrolyte; eingetrocknet hinterließen sie gummiartige Massen, die sich wieder peptisieren ließen. Spätere Forscher[3]) hatten anscheinend nicht die gleichen Sole in den Händen wie *Graham*. Bald scheint der Alkaligehalt bei ihnen größer zu sein, bald diffundieren die von ihnen beschriebenen Sole leichter durch Membranen als die von *Graham* untersuchten. So geht nach den Untersuchungen von *Rosenheim* und seinen Mitarbeitern[4]) das Dihydrat des Molybdäntrioxyds, $MoO_3 + 2H_2O$, mit bestimmter Löslichkeit in Lösung. Der gelöste Stoff diffundiert durch Pergamentpapier, die Lösung hat eine starke Leitfähigkeit, das Gefrierpunktsverfahren gibt Molekulargewichte von etwa 600. Da der gelöste Stoff stark dissoziiert ist, so muß das Molargewicht der Verbindung höher liegen; *Rosenheim* und *Bertheim* nehmen eine Oktomolybdänsäure an ($Mo_8O_5H_2$) mit dem Molargewicht

[1]) *Th. Graham*, Lieb. Ann. **121**, 52 (1862); *W. Biltz*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 4431 (1902); **37**, 1095 (1904); *H. W. Fischer* u. *Herz*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 352 (1902); *H. W. Fischer*, ebendort **40**, 39 (1904); *Neidle* u. *Barab*, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1961 (1916); **39**, 71 (1917).

[2]) Lieb. Ann. **135**, 77 u. folg. (1865).

[3]) *Sabanajeff*, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **27**, 53 (1895); **29**, 243 (1897); Referat: Kolloidzeitschr. **3**, 236 (1908); *L. Wöhler* u. *Engels*, Kolloidchem. Beihefte **1**, 454 (1910); *Lottermoser*, loc. cit., S. 699.

[4]) *Rosenheim* u. *Bertheim*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 427 (1903); *Rosenheim* u. *J. Davidsohn*, ebendort **37**, 314 (1903).

von etwa 1170 an. Einige Eigenschaften erinnern an die von kolloiden Lösungen: So neigen die Molybdänsäurelösungen stark zur Übersättigung, eine Eigentümlichkeit, der man vielfach bei halbkolloiden Lösungen begegnet[1]); dann erhält man beim Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure unter 20° einen glasigen Rückstand, der zu einem durch Elektrolyte koagulierbaren Sole peptisiert werden kann. Dagegen scheidet sich beim Eindampfen bei 40—50° ein kristallinisches, schwer lösliches Monohydrat ($MoO_3 \cdot H_2O$) aus.

Die Lösungen der Tellursäure und ihrer Salze[2]) wie der Antimonsäure und ihrer Salze[3]) scheinen gleichfalls als Lösungen von Halbkolloiden den eben erörterten Lösungen nahe zu stehen.

Als anderen Grenzfall kann man fast hydrophobe Sole erhalten, wie sie *A. Müller*[4]) bei der Wolframsäure bereitet hat, indem er eine Lösung des Wolframoxychlorids $WOCl_4$ in einer Lösung von Äther-Alkohol mit Wasser verdünnte.

Die Fülle von Polymeren, die bei der Molybdän- und Wolframsäure möglich sind, macht es wahrscheinlich, daß die Angaben der verschiedenen Forscher an sich durchaus zutreffen, obwohl sie sich zunächst zu widersprechen scheinen; es ist ihnen eben nicht gelungen, die Versuchsbedingungen völlig vergleichbar zu machen. Es können sowohl die Salze, von denen man ausgeht, verschiedenen polymeren Säuren angehören, oder es können die Bedingungen für die Polymerisation während der Bereitung des Sols verschieden gewesen sein.

Zu dieser Gruppe von kolloiden Lösungen gehören auch die des Molybdän- und Wolframblaus[5]), die man durch Reduktion der Säuren unter geeigneten Bedingungen erhält; das Molybdänblau z. B., indem man eine Lösung von molybdänsaurem Ammon mit H_2SO_4 ansäuert und mit H_2S reduziert.

Die frisch aus der Lösung der Natriumsalze mit HCl ausgeschiedene, kolloid gelöste Wolframsäure hat nach den Versuchen von Frl. *Wassiljewa*[6]) die merkwürdige Eigenschaft, lichtempfindlich zu sein: Sie wird im Licht

---

[1]) Sie ist z. B. in ausgesprochenem Maße bei wäßrigen Lösungen des Mononatriumurats vorhanden [*Schade* u. *Boden*, Zeitschr. f. physiol. Chem. **83**, 347 (1913); *Bechhold* u. *Ziegler*, Biochem. Zeitschr. **20**, 205 (1909); **64**, 479 (1914)].

[2]) *Rosenheim* u. *Jander*, Kolloidzeitschr. **22**, 23 (1918).

[3]) *Jander*, Kolloidzeitschr. **23**, 122 (1918).

[4]) *van Bemmelen*-Festschrift 1910, S. 416; Kolloidzeitschr. **8**, 93 (1911).

[5]) *W. Biltz*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1095, 1766 (1904); **38**, 2963 (1905); *Dumanski*, Kolloidzeitschr. **7**, 20 (1910).

[6]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **12**, 1 (1913).

durch Reduktionsmittel wie Traubenzucker, Formaldehyd u. a. zu einer blauen Wolframverbindung reduziert. Im Laufe der Zeit verliert die Wolframsäure diese Eigenschaft. Sie wandelt sich nach einer Reaktion erster Ordnung in eine lichtunempfindliche Form um. Durch Erwärmen kann man wieder die lichtempfindliche Säure erzeugen. Die beiden Formen unterscheiden sich auch dadurch, daß die lichtempfindliche im Ultravioletten absorbiert. Ob es sich bei dieser Umwandlung um eine Hydratation handelt, wurde noch nicht entschieden; es ließe sich vielleicht dadurch feststellen, daß man prüfte, ob sie durch Elektrolyte beeinflußt wird, und ob ein etwaiger Elektrolyteinfluß lyotropes Gepräge hat.

Die Hydrosole von Kohlehydraten.

Zu dieser Gruppe von Solen gehören die Lösungen der Stärke, der Zellulose, des Agars, der Dextrine u. a. m. Wie bei den Eiweißsolen, wird auch bei ihnen das Verhalten weitgehend durch eine lebhafte chemische Reaktionsfähigkeit beherrscht, so daß oft schwer zu entscheiden ist, wieweit man es mit einem rein chemischen oder einem mehr kolloidchemischen Vorgang zu tun hat.

Die kolloide Lösung der Stärke wird aus den natürlich in vielen Pflanzenteilen vorkommenden Stärkekörnern bereitet. Auf den Bau dieser Körner wird später (vgl. S. 998) näher eingegangen. Hier sei nur bemerkt, daß sie ein Gel darstellen, das nach der röntgenoskopischen Untersuchung weitgehend kristalline Eigenschaften hat. Anderseits sind sie quellbar, d. h. die Micellen sind durch Wasserhäute getrennt, und in diesen Flüssigkeitshäuten oder an den Micellen adsorbiert sitzen Fremdstoffe, die nach den bisherigen Untersuchungen für die Eigenschaften der Stärkesole wichtig sind. Dies gilt namentlich für die vom Stärkekorn sehr festgehaltene Asche (etwa 0,2%), die wahrscheinlich an die Polyose der Stärkemicellen (oder an eine andere Polyose) chemisch gebunden ist. Die Asche besteht wesentlich aus Phosphaten; man nimmt daher an, daß die Phosphorsäure mit der Polyose zu einem Phosphorsäureester zusammentritt, etwa nach der Formel

$$RCH_2O - P \begin{cases} \diagup\!\!\diagup O \\ - OH \\ \diagdown OH \end{cases}$$

Dieser phosphorhaltige Stärkebestandteil wird meist als Amylopektin bezeichnet. Die Micellen selbst bestehen vor allem aus einer phosphorfreien Polyose, der Amylose[1]).

[1]) Die nachfolgende Darstellung schließt sich weitgehend an die Unter-

Das Amylopektin scheint nun in erster Linie für das Verhalten von Stärkesolen verantwortlich zu sein. Dies Verhalten kann man etwa folgendermaßen schildern: Stärkekörner lassen sich in der Kälte in reinem Wasser nicht peptisieren; bei ungefähr 60° werden sie verkleistert, d. h. sie verändern Gestalt und Bau durch stärkeres Aufquellen und Verkleben. Durch Erhitzen des Stärkekleisters mit Wasser im Autoklaven auf etwa 120° gelangt man zu einem Sol. Dies ist, frisch bereitet, sehr zäh. Seine Zähigkeit verändert sich stark durch Säure oder Alkali, und zwar wird sie durch Säure erniedrigt, durch Alkali im allgemeinen erhöht, die Leitfähigkeit ist gering. Das Sol altert in sehr ausgesprochener Weise; dabei nimmt seine innere Reibung so stark ab, daß sie schließlich nur wenig von der des reinen Wassers verschieden ist. Sie wird zunehmend weniger veränderlich unter dem Einfluß von Säure und Base, die Leitfähigkeit steigt. Gleichzeitig setzt das ursprünglich ziemlich trübe Sol einen kleinen Teil der Stärke in Flocken ab. Es hinterbleibt also schließlich ein klares, wenig zähes Sol, dessen osmotischer Druck aber nicht etwa erheblich größer ist als der des ursprünglichen, ein Zeichen, daß das Altern nicht etwa allein auf der Entstehung von Micellen mit kleinerem Molargewicht aus größeren beruht. Wohl aber scheint es auf die allmähliche Verseifung des Amylopektins anzukommen. Dies ist als kolloider Elektrolyt stark hydratisiert und bedingt somit nach einer sehr allgemeinen Annahme (vgl. S. 747) die ursprünglich vorhandene große Zähigkeit. Als Schutzkolloid peptisiert es auch die verhältnismäßig großen, weniger wasserhaltigen Amylosemicellen. Der Einfluß von Säuren und Basen beruht vielleicht zum Teil darauf, daß Säuren die Dissoziation des Amylopektins zurückdrängen, die Zahl seiner Ionen und deswegen die Zähigkeit verringern, während Alkali umgekehrt die Zahl der Ionen und die Zähigkeit erhöht. Beim Altern verschwindet das Amylopektin, weil es verseift wird, und dies bedingt die Abnahme der Zähigkeit, die Zunahme der Leitfähigkeit und das Absetzen der nicht mehr genügend geschützten Kolloitdeilchen.

Zugunsten dieser Auffassung spricht die Tatsache, die *Samec*[1]) nachgewiesen hat, daß man gleichfalls zu diesem wenig zähen, gegen Säure und Alkali bezüglich der Zähigkeit unempfindlichen Stärkesol gelangt, wenn man von vornherein auf anderem Wege das Amylopektin zersetzt

---

suchungen von *Samec* an: Kolloidchem. Beihefte **3**, 123 (1911); **4**, 132 (1912); *Samec* u. *v. Hoefft*, ebendort **5**, 141 (1913); *Samec*, ebendort **6**, 23 (1914); *Samec* u. *Jencic*, ebendort **7**, 137 (1915); *Samec*, ebendort **8**, 33 (1916); **10**, 289 (1919); siehe ferner *Bottazzi* u. *Victorow*, Rend. R. Accad. d. Linc. (5), **19**, II, 7 (1910).

[1]) *Samec* u. *v. Hoefft*, loc. cit., S. 872.

oder entfernt. Am wirksamsten gelingt dies nach dem Verfahren von *Malfitano* und Frl. *Moschkoff*[1]) durch Ausfrieren. Das in der eben beschriebenen Weise gewonnene natürliche Stärkesol wird zum Gefrieren gebracht, nach dem Auftauen wird die Flüssigkeit abgefiltert und das Filtergut von neuem in der gleichen Weise wie vorher durch Erhitzen zu einem Stärkesol peptisiert; dieses dann von neuem ausgefroren und eine solche Behandlung mehrfach wiederholt. Das Filtergut ändert dabei seine Eigenschaften merkbar: Ursprünglich gallertig, wird es schließlich faserig, papierartig. Das aus dem zuletzt erhaltenen Koagulum bereitete Sol ist so wenig zäh wie ein stark gealtertes natürliches Sol, hat dieselbe Unempfindlichkeit gegen Säure und Alkali und verändert seine Zähigkeit im Laufe von Monaten nicht. Eine zeitliche Veränderung geht aber insofern vor sich, als allmählich stets eine gewisse Menge Stärke, meist in feinkörniger Form, abgesetzt wird.

Entaschte man die Stärkekörner nach dem Verfahren von *J. Wolff* und *Fernbach*[2]), indem man sie mit verdünnter (etwa 0,03-normaler) *HCl* schüttelte, sie dann vor dem Peptisieren völlig säurefrei wusch, so erhielt man Sole, die in ihren Eigenschaften zwischen dem nicht vorbehandelten und dem nach *Malfitano* und Frl. *Moschkoff* gewonnenen standen. Es entspricht dies der Tatsache, daß das Entaschen nach dem *Wolff-Fernbach-schen* Verfahren nicht so gründlich ist wie das nach dem von *Malfitano* und *Moschkoff*.

Es ist hiernach einleuchtend, daß länger dauerndes Erhitzen genau so wirkt wie Alkali oder Entaschen, denn bei höheren Temperaturen wird die Verseifung des Amylopektins beschleunigt, namentlich bei Gegenwart von $H^{\cdot}$-Ion. Ja, es zeigt sich, daß beim Verfahren von *Malfitano* und Frl. *Moschkoff* eben das vielfache Erhitzen bei der Herstellung der Sole das Wesentliche ist. Das Ausfrieren bewirkt nur das Trennen der Elektrolyte von der Stärke. Im Einklang damit ist das Verfahren besonders wirksam, wenn man dafür eine Stärke benutzt, die nach *Wolff* und *Fernbach* mit Säure behandelt worden ist: Säure begünstigt ja stark die Verseifung des Amylopektins.

Entsprechend seiner chemischen Natur ist das Amylopektin ausgesprochener geladen als die Amylose, und zwar negativ. Demgemäß zeigen die amylopektinhaltigen frischen Stärkesole eine erhebliche kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit — die Teilchen sind negativ geladen —; diese nimmt stark ab unter den Bedingungen, unter denen Amylopektin ver-

---

[1]) Loc. cit., S. 798.

[2]) Compt. rend. **140**, 1403 (1905).

schwindet, und erreicht in stark gealterten oder entaschten Solen sehr kleine Werte[1]).

Übrigens gelang es *Samec*[2]) nach dem Vorgang von Frau *Gatin-Gružewska*[3]), Amylopektin und Amylose, d. h. ein phosphorsäurehaltiges Stärkekolloid und ein phosphorsäurefreies, zu trennen. Mit Kalilauge lassen sich Stärkekörner peptisieren; wählt man eine geeignete Alkalikonzentration ($1{,}2 \cdot 10^{-1}$ normal KOH) bei großer Verdünnung des Stärkesols, so wird beim Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4 ein Kolloid geflockt, das wesentlich die Phosphorsäure der ursprünglichen Stärke enthält. Es ist nach dem Reinigen und Trocknen durchsichtig, gummiartig und wandert ausgesprochen zum positiven Pol, gleicht also dem Amylopektin. Aus der Flüssigkeit gewinnt man dagegen ein Kolloid, das fast völlig phosphorsäurefrei ist, trocken ein rein weißes Pulver darstellt, peptisiert so gut wie keine kataphoretische Wanderung mehr zeigt; wohl aber tritt die allmähliche Abscheidung von Stärkeflocken ein, wie beim Altern amylopektinfreier Amylosesole. Mag man auch etwa zweifeln, ob ein so kräftiger Eingriff wie der durch Alkali bewirkte dieselben Stoffe gibt, wie sie ursprünglich im Stärkekorn vorhanden waren, so erhält man doch offenbar zwei Stoffe, die durchaus die Eigenschaften haben, wie man sie nach dem sonstigen Verhalten dem Amylopektin und der Amylose zuschreiben würde.

OH'-Ion ist nicht der einzige Stoff, der schon in der Kälte Stärke zu peptisieren vermag. Von anderen Elektrolyten sind Rhodansalze, Kaliumjodid, Chlorzink u. a., von Nichtelektrolyten namentlich Chloralhydrat zu nennen. Nur die Wirkung verdünnter Alkalilösungen ist von *Samec*[4]) näher untersucht worden; es bildeten sich dabei salzartige Verbindungen des Amylopektins wie der Amylose, und die Hydratation veränderte sich stark, entsprechend der allgemeinen Erfahrung, daß die Salzbildung mit einer starken Verschiebung des Hydratationszustandes verknüpft ist.

Die Stärkesole sind sehr unempfindlich gegen Elektrolyte, offenbar weil die Peptisation kaum von elektrischen Umständen beherrscht wird, sondern wesentlich von Hydratationsgleichgewichten, wie bei einer wahren Lösung. Auf das beim Altern eintretende Abscheiden von Stärkeflocken sind sie von Einfluß wohl im Sinne der lyotropen Reihe.

Das mittlere Molargewicht der Stärke in ihren Solen beträgt nach Messungen des osmotischen Druckes gegen 100 000[5]). Sie sind dement-

[1]) *Samec* u. *v. Hoefft*, Kolloidchem. Beihefte **5**, 192 u. folg. (1913).
[2]) Kolloidchem. Beihefte **6**, 23 (1914).
[3]) Journ. d. physiol. et d. pathol. gén. **14**, 7 (1912).
[4]) Kolloidchem. Beihefte **8**, 33 (1916).
[5]) *Samec*, loc. cit., S. 767.

sprechend ultramikroskopisch nicht auflösbar. Die Einwirkungen, die auf sie beim Lösen und Entaschen vor sich gehen, bedingen eine gewisse, wenn auch nicht bedeutende, Verkleinerung des Molargewichts.

Noch stärker äußert sich dieser Abbau des Stärkemoleküls im Molargewicht der sogenannten löslichen Stärken, bei denen Werte von 50 000 und weniger wahrscheinlich sind[3]). Sie entstehen bei der Wechselwirkung mit verschiedenen Stoffen: konzentrierter Salzsäure in der Wärme, Glyzerin, Kaliumpermanganat u. a., und es gehen dabei tiefgreifende chemische Veränderungen vor sich[1]).

Bei dem Abbau der Stärke durch Diastase hat *W. Biltz*[2]) zum ersten Male versucht, planmäßig die Veränderung des Molargewichts beim Zerfall eines hochmolekularen Stoffes zu verfolgen. Er bestimmte in kurzen Zeitabständen die Zähigkeit des unter dem Einfluß des Enzyms zerfallenden Stärkekleisters und schätzte das mittlere Molargewicht der in der Lösung befindlichen Stoffe auf Grund der auf S. 747 erwähnten Tatsache, daß bei den Dextrinen ein regelmäßiger Zusammenhang zwischen Zähigkeit und Molargewicht zu bestehen scheint. Es ergab sich, daß die Verkleinerung des Molargewichts anfangs überaus rasch erfolgt, dagegen zunehmend langsamer, je weiter abgebaut die Dextrine sind.

Dies Ergebnis hat wahrscheinlich allgemeine Bedeutung. Der erste Zerfall der großen Moleküle erfolgt möglicherweise stets sehr rasch, und dies ist mit die Ursache, daß biologisch wichtige Stoffe, wie Enzyme, Agglutinine usw., so schwer zu fassen und mit Sicherheit zu handhaben sind.

Die Dextrinsole gehören — wie schon früher betont — ausgesprochen zu den halbkolloiden Lösungen, die den Übergang zu den echten Lösungen bilden. Sie diffundieren schon merklich schnell, dialysieren durch die gewöhnlichen Membranen, Kollodium, Pergament u. a. (nicht durch Ferrozyankupfermembranen) und sind ganz unempfindlich gegen Elektrolyte. Als Eigenschaften, die ihre Lösungen noch mit hydrophilen Lösungen gemein haben, kann man nennen: große Zähigkeit, Schutzwirkung gegen Goldsole, Abscheidung in nicht kristallinischer Form.

Daß die Aufnahme des Jods durch Stärke unter Bildung der blauen Jodstärke weitgehend das Gepräge einer Adsorption hat, und daß auch viele andere Stoffe befähigt sind, Jod in ähnlicher Weise mit blauer oder violetter Farbe aufzunehmen, wurde schon früher erörtert (vgl. S. 255). Über die Form, in der das Jod gebunden ist, läßt sich Endgültiges noch

[1]) *Samec* u. *Jencic*, loc. cit., S. 873.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 1532 (1913).

nicht sagen. *Harrison*[1]) hält es für wahrscheinlich, daß das Jod in kolloiddisperser Form vorhanden ist, und daß die Stärke als Schutzkolloid diese Verteilung begünstigt. Allerdings ist der Umstand, daß die Blaufärbung durch Stoffe beeinträchtigt wird, die das Jod lösen, wie Alkalien oder organische Flüssigkeiten wie Chloroform, Chloralhydrat u. a., kaum beweisend: Es wird ja die Adsorption irgendeines Adsorptivs in irgendwelcher Form in Lösungsmitteln, die es reichlich lösen, durchweg klein (vgl. S. 263). Beweisender ist wohl die Tatsache, daß das Jod in den Jodstärkeverbindungen sehr mannigfache Farben zeigen kann, von Blau über Blauviolett bis Rot, ohne daß sich die Stärke nachweisbar chemisch geändert hätte; nur waren die Bedingungen so gewählt, daß das Jod in verschieden fein disperser Verteilung auftreten konnte, und diese Verschiedenheit würde die Farbunterschiede verursachen.

Die Zellulose läßt sich in reinem Wasser nicht peptisieren, wohl aber gelingt es mit Elektrolytlösungen, und wenn man die Zellulose durch geeignete Vorbehandlung in andere Verbindungen umgewandelt hat. Zu den Elektrolytlösungen gehören solche von $ZnCl_2$, $Ca(CNS)_2$, $CaBr_2$, $LiNO_3$[2]) und ähnlichen Elektrolyten, wie sie auch bei der Stärke wirksam sind, dann namentlich die alkalische Lösung von Kupferoxyd in Ammoniak, das sogenannte *Schweizersche* Reagens[3]). Die Micellen dieser Sole bestehen sicher nicht aus unveränderter Zellulose, sondern aus mehr oder minder abgebauten und hydratisierten Abkömmlingen; es geht dies allein schon daraus hervor, daß, wenn man die Zellulose aus diesem Sol abscheidet, etwa durch Ansäuern der mit *Schweizerschem* Reagens bereiteten Zelluloselösung, der abgeschiedene Stoff andere Eigenschaften hat als die ursprüngliche Zellulose. Er ist z. B. meist wasserempfindlicher, d. h. neigt stärker zur Quellung und verringert dabei seine Festigkeit.

Zellulosesole etwas anderer Art sind die sogenannten Viskoselösungen[4]), die in der Industrie der künstlichen Faserstoffe[5]) so wichtig sind. Wird

---

[1]) Loc. cit., S. 255.

[2]) *v. Weimarn*, Kolloidzeitschr. **11**, 41 (1912), *R. O. Herzog* u. *F. Beck*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **111**, 287 (1920).

[3]) *Schweizer*, Journ. f. prakt. Chemie **76**, 109, 344 (1857). Über das Verhalten dieser Zellulosesole bei der Dialyse siehe *Grimaux*, Compt. rend. **98**, 1434 (1884).

[4]) *Cross*, *Bevan* u. *Beadle*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1090, 2524 (1893); **33**, 1513 (1901).

[5]) Als zusammenfassende Darstellungen dieses Gebiets seien genannt: *F. Becker*, Die Kunstseide. Halle 1912. *Süvern*, Die künstliche Seide. 3. Aufl. Berlin 1921.

eine merzerisierte, also mit Alkali behandelte und alkalihaltige Zellulose, mit Schwefelkohlenstoff befeuchtet, so zerfließt sie ziemlich rasch zu einer schmierigen braungelben Masse, die Xanthogensäureester der Zellulose enthält, und die sich leicht beim Schütteln mit Wasser zu Solen peptisiert; die Flüssigkeiten sind stark alkalisch. Durch Ansäuern scheiden sich Stoffe ab, die mit der ursprünglichen Zellulose nahe verwandt sind, allerdings sind sie auch im allgemeinen wasserempfindlicher als diese.

Die Art der Zellulose, ob Baumwolle, Holzfaser usw., und die Vorbehandlung (Merzerisieren u. a.) machen sich beim Peptisieren wie in den Eigenschaften der entstehenden Sole geltend. Alle diese kolloiden Lösungen zeigen starke zeitliche Veränderungen, bei denen es sich um chemische Umwandlungen (Hydratation u. a.) handelt. Bei manchen erinnert das Altern an das der Stärkesole insofern, als die ursprünglich zähen Sole einem immer weniger zähen Zustande zustreben. Andere, wie z. B. die Viskoselösungen, werden dagegen im Laufe der Zeit zunehmend zäher, bis sie gallertig erstarren. Das ganze Verhalten der Zellulosesole macht es wahrscheinlich, daß sie wie die Stärkesole verschiedenartige Micellen enthalten; einmal solche, die aus verhältnismäßig wenig veränderter Zellulose bestehen, dann stärker abgebaute, die als Schutzkolloide wirken und die, besonders stark hydratisiert, die hohe Zähigkeit bedingen.

Wie schon bemerkt, spielen diese Sole eine wichtige Rolle in der technischen Herstellung künstlicher Fasern. Man geht dabei so vor, daß man das Sol aus einer Düse in eine Flüssigkeit preßt, in der der zähe Flüssigkeitsstrahl zu einem festen Faden koaguliert. Als koagulierende Lösung dient bei Kupferoxyd-Ammoniak-Zellulosesolen wie bei Viskoselösungen eine verdünnte Schwefelsäurelösung. Es kommt sehr darauf an, daß das Sol den richtigen Gehalt und auch sonst geeignete Eigenschaften besitzt, und man erzielt dies durch zweckmäßiges Vorbehandeln der Zellulose und richtiges Alternlassen. Man läßt sich hierbei, soweit bekannt, nur von praktischen Erfahrungen leiten. Theoretische Gesichtspunkte, auf welche chemischen und kolloidchemischen Eigenschaften der Micellen man Gewicht zu legen hat, sind nicht bekannt.

Vielleicht ist es wichtig, daß folgende Voraussetzungen erfüllt sind: Die wenig veränderten Zellulosemicellen der Sole dürfen nicht kugelig, sondern müssen eher stäbchenförmig oder wenigstens parallelepipedisch sein, so daß sie sich beim Herauspressen des Fadens gut aneinanderfügen. Derartig langgestreckt wie bei dem V_2O_5-Sol (vgl. S. 553) sind sie jedenfalls nicht, denn sie geben nicht die dort beschriebenen Erscheinungen; allerdings hat der Umstand, daß der Unterschied des Brechungsvermögens von Micellen und intermicellarer Flüssigkeit geringer ist, zur

Folge, daß in jedem Fall die Erscheinungen, wenn vorhanden, weniger ausgeprägt zutage treten würden. Die stärker veränderten, weiter abgebauten Micellen wirken wohl bei der Koagulation des Fadens derart, daß sie die Gerüstmicellen miteinander verkitten.

Auch die kolloiden Lösungen des Agars gehören zu diesen Kohlehydratsolen. Agar, ein Pflanzenschleim, der in China aus Tang gewonnen wird, enthält neben Eiweißstoffen und anderen Beimengungen namentlich eine Polyose, die Gelose. Nach neueren Untersuchungen von *de Jong*[1]) kann man beim Agarsol deutlich erkennen, wie die Beständigkeit, sowohl durch elektrische Einflüsse, wie durch solche der Hydratation bedingt ist; es gleicht demnach ausgesprochen dem *Odénschen* Schwefelsol. Die Sole des Agars zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei recht geringen Gehalten des Sols zu Gallerten erstarren (vgl. Näheres S. 971).

Die Hydrosole der Eiweißstoffe.

Die Eiweißsole[2]) sind schon im allgemeinen Teil eingehend betrachtet worden. An ihnen ließ sich eine Reihe von Erscheinungen vorbildlich besprechen: Der durch die amphotere Natur bedingte isoelektrische Punkt, die Peptisierbarkeit durch Elektrolyte in kleinen Konzentrationen, das Aussalzen durch sie in großen, der Übergang von einem hydrophilen Verhalten in ein hydrophobes infolge des Denaturierens, u. a. m. Es wurde auch immer wieder betont, daß sie bei ihrer lebhaften Reaktionsfähigkeit mit vielen Stoffen in chemische Wechselwirkung zu treten geneigt sind, so daß die notwendig fließenden Grenzen zwischen rein chemisch und kolloidchemisch bei ihnen besonders schwer festzustellen sind.

Einige Beispiele hierfür seien noch erörtert: Schwermetallsalze, wie $ZnSO_4$, $CuCl_2$ u. a., fällen im allgemeinen die Eiweißsole schon in kleinen Konzentrationen aus. Stellt man sich auf den chemischen Standpunkt, so wird man annehmen, daß sich ein schwerlösliches Schwermetallsalz des als Säure wirkenden Eiweißstoffes bildet oder ein Salz, das einen Schwermetalleiweißkomplex enthält. Aber diese Fällung unterscheidet sich inso-

---

[1]) Het Agarsol. Dissertation Utrecht 1921.

[2]) Als zusammenfassende Darstellungen der Chemie und Kolloidchemie der Eiweißstoffe seien genannt: *Cohnheim*, Chemie der Eiweißkörper. Braunschweig 1911. *Plimmer*, Die chemische Konstitution der Eiweißkörper. Deutsch v. *Matula*. Dresden, Leipzig 1914. *R. O. Herzog*, Eiweißkörper. In Bd. IV, S. 494 der Enzyklopädie der technischen Chemie. Berlin 1916. *Pauli*, Kolloidchemie der Eiweißkörper, I. Hälfte. Dresden u. Leipzig 1920.

fern von der gewöhnlichen Fällung eines schwerlöslichen Salzes, als sie vielfach im Überschuß sowohl des Eiweißsols wie der Schwermetallsalzlösung wieder löslich ist. Man kann eine ausgesprochen unregelmäßige Reihe beobachten: Untere Nichtflockungszone, untere Flockungszone, obere Nichtflockungszone, obere Flockungszone (vgl. S. 588). Hier möchte man dann doch an ein Peptisieren und Umladen denken, wenn man nicht mit einer ganzen Reihe Komplexen von verschiedenen Eigenschaften rechnen will. An kolloidchemische Vorgänge erinnert auch die Tatsache, daß die Flockung der Eiweißsole durch Schwermetallsalze gegen Elektrolyte empfindlich ist; arbeitet man mit einem möglichst elektrolytfreien Sol, so tritt nur eine geringe oder keine Flockung ein[1]). Das Verhalten gemahnt an die Sensibilisierung von Fe_2O_3-Solen durch Eiweißstoffe (vgl. S. 799). Vielleicht wird man genötigt sein, zwischen der lockeren, zuerst noch umkehrbaren Adsorptionsverbindung von Eiweiß und Schwermetallsalz (oder Schwermetallhydroxyd) und den eigentlichen im Laufe längerer Zeit sich bildenden Schwermetallsalzen zu unterscheiden, ganz wie bei der Wechselwirkung von Aluminiumhydroxyd und Kongoblau (vgl. S. 320).

Den gleichen Schwierigkeiten begegnet man, wenn man die Einwirkung von Farbstofflösungen auf Eiweißsole[2]) erklären will. Auch hier nur in wenigen Fällen ein einfaches Verhalten, wie es der Abscheidung eines schwerlöslichen Salzes entspräche: Vollständige Ausfällung, sobald eine gewisse Farbstoffkonzentration erreicht ist, die unverändert so bleibt, auch bei größeren Farbstoff- und Eiweißkonzentrationen. Dies ist z. B. der Fall bei der Einwirkung von Methylenblau auf Hämoglobin und auf natürliches wie denaturiertes Serumalbumin[3]). Bei den meisten anderen Farbstofflösungen stößt man wieder auf unregelmäßige Reihen, und zwar meist auf solche, bei denen eine Flockungszone zwischen zwei Nichtflockungszonen steht, ohne obere Flockungszone. Daß diese fehlt, kann natürlich dadurch verursacht sein, daß die erreichbaren höheren Konzentrationen der Farbstofflösung nicht genügen, um eine Flockung des durch das Farbstoffion umgeladenen Eiweißsols durch das andere Ion des Farbstoffes zu erzielen. Das Verhalten erinnert also an die Wechselwirkung zweier hydrophober Sole (vgl. S. 657) und läßt an ein durch Umladung bedingtes Peptisieren denken. Weitgehend scheint zu gelten, daß unter Bedingungen, unter denen Eiweißkationen entstehen, also in saurer Lösung,

---

[1]) Siehe *Pauli*, loc. cit., S. 808.

[2]) Siehe *Heidenhain*, Pflüg. Archiv **90**, 115 (1902); **96**, 440 (1903); **100**, 217 (1903); *L. Michaelis*, ebendort **97**, 606 (1903).

[3]) Diese wie die nachfolgenden Angaben beruhen auf Versuchen von *Buxton* u. *Teague*, Zeitschr. f. physik. Chem. **62**, 287 (1918).

saure Farbstoffe flockend wirken, basische umgekehrt, wenn Eiweißanionen entstehen, also in alkalischer Lösung.

Die Fällung von Eiweißsolen durch Säuren mit komplexen Anionen, wie Phosphormolybdän-, Silikowolfram-, Phosphorwolfram-, Platinchlorwasserstoff-, Aurichlorwasserstoffsäure u. a., scheinen ohne weitere Verwicklungen der Fällung eines schwerlöslichen Salzes zu entsprechen. Auch hier arbeitet man in saurer Lösung, also so, daß weitgehend Eiweißkationen vorhanden sind.

Die Eiweißstoffe bauen sich bekanntlich aus Polypeptiden auf. Unter Peptiden versteht man Ketten von Aminosäuren, die durch die Gruppe $-CO-NH-$ aneinander geknüpft sind. Das einfachste Peptid ist z. B. das Glyzylglyzin

$$NH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH.$$

Emil Fischer und seine Mitarbeiter haben eine große Reihe von Polypeptiden aufgebaut bis zu solchen von hohen Molargewichten, wie z. B. dem Oktadekapeptid Leuzyl-Triglyzyl-Leuzyl-Triglyzyl-Leuzyl-Oktoglyzylglyzin mit dem Molargewicht 1213 [1]). Wie sich die kolloidchemischen Eigenschaften ändern, wenn man von einem Peptid mit kleinerem Molargewicht zu einem solchen mit größerem aufsteigt, darüber läßt sich noch wenig sagen. Ein wichtiger Vorstoß in dieser Richtung sind die Arbeiten von *Abderhalden* und *Fodor* [2]) über die Adsorption von Peptiden und Aminosäuren durch Kohle. Es sind bisher wesentlich Stoffe mit kleinem Molargewicht untersucht worden, die also echte Lösungen geben, aber ihr Verhalten dürfte in so vielen Hinsichten auch für die Lösungen der Eiweißstoffe bedeutsam sein, daß es hier am Platze ist, darauf einzugehen.

Für Stoffe wie *d*-Alanin (*α*-Aminoproprionsäure), *l*-Leuzin (*α*-Aminoisokapronsäure), *d*-Alanyl-*l*-Leuzin, *l*-Leuzylglyzin, Glyzyl-*l*-Leuzin gelten weitgehend die meistbeobachteten Adsorptionsregeln. So in mittleren Konzentrationen die gewöhnliche Adsorptionsisotherme, deren Exponent in kleinen Konzentrationen gleich 1 wird (vgl. S. 317). Wie die Oxysäuren sind es Stoffe, die an der Grenzfläche Wasser - Luft nur wenig adsorbiert werden, die die Oberflächenspannung also nur wenig beeinflussen, während ihre Adsorption an Kohle merkbar ist. Es folgt daraus, daß es auf die Verwandtschaft zwischen Adsorbens und Adsorptiv ankommt, nicht bloß auf größere Unterschiede in der Verwandtschaft den Wassermolekülen

[1]) *E. Fischer*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1754 (1907).

[2]) Fermentforschung **2**, 74 (1917); **2**, 151, 217 (1918); Kolloidzeitschr. **27**, 49 (1920).

gegenüber. Im Einklang damit ist die Adsorption ziemlich spezifisch: Glykokoll wird praktisch nicht adsorbiert, deutlich Alanin, stärker Leuzin und namentlich höhermolekulare Verbindungen wie *d*-Alanyl-*l*-Leuzin. Aber auch diese gehören nicht zu den stark adsorbierbaren Stoffen, von *d*-Alanyl-*l*-Leuzin wird in 0,01-molarer Lösung 0,14 Millimol pro Gramm Kohle adsorbiert (vgl. S. 267, Tab. 69). Eine Beziehung zur Löslichkeit ist nicht ausgeprägt, entsprechend einem Vorherrschen der Verwandtschaft zum Adsorbens: das löslichere *l*-Leuzyl-Glyzin wird stärker adsorbiert als das schwächer lösliche Glyzyl-*l*-Leuzin.

Bei der Adsorption dieser Stoffe im Gemisch mit anderen Stoffen finden sich zum Teil eigentümliche Abweichungen vom regelrechten Verhalten. Ist der zugemischte Stoff kein Peptid und keine Aminosäure, sondern ein Zucker oder ein zwar nahe verwandter, aber keine Aminogruppe enthaltender Stoff, wie Glyzinanhydrid oder Pyrrolidonkarbonsäure, so folgt die Adsorption im Gemisch durchaus den gewohnten Gesetzmäßigkeiten (vgl. S. 269): beide Stoffe werden im Gemisch schwächer adsorbiert, sie verdrängen sich gegenseitig. Hat man dagegen ein Gemisch von Aminosäuren oder Polypeptiden, so begegnet man folgendem Verhalten: Der in reiner Lösung schwächer adsorbierbare Stoff wird verdrängt, der stärker adsorbierbare dagegen wird im Gemisch stärker adsorbiert als in der reinen Lösung, und zwar um so viel stärker, daß die Adsorption, auf Amidostickstoff berechnet, ungefähr ebenso groß ist, wie wenn man die ebenso berechneten adsorbierten Mengen zueinander addierte, die von jedem der beiden Stoffe in reiner Lösung bei der gleichen Konzentration adsorbiert werden. Dies Verhalten ist durchaus umkehrbar. Es ist denkbar, daß es sich bei weiteren Erfahrungen auf Grund der *Langmuirschen* Theorie (vgl. S. 175) wird verstehen lassen, wenn man annimmt, daß auf der Kohle Restvalenzen vorhanden sind, die bevorzugt durch Amidogruppen abgesättigt werden.

Wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn man zu höher molekularen Peptiden übergeht[1]), wenn man ferner die Adsorption von Peptiden an Eiweißstoffen (etwa Elastin, Keratin u. dgl.) als Adsorbentien untersucht, und ob dann nicht etwa Erscheinungen auftreten, die der spezifischen Adsorption von Agglutininen, Toxinen u. dgl. entsprechen, das alles verdient besondere Aufmerksamkeit.

Planmäßig hat man noch kaum die Veränderungen und Eigenschaften verfolgt, wenn man von niedriger molekularen, echt gelösten, zu hoch-

[1]) Nach *Grimaux*, [Compt. rend. **93**, 771 (1881), **98**, 231, 1336, (1884)] ähnelt das Verhalten seiner »künstlichen Eiweißstoffe«, d. s. Gemische hochmolekularer Polypeptide weitgehend dem der natürlichen Eiweißstoffe.

molekularen, kolloid gelösten Peptiden fortschreitet. Soweit die bisherigen Versuche reichen, läßt sich sagen: die Länge der Peptidkette macht sich dabei geltend, ist aber nur einer von den Einflüssen, die das Verhalten bestimmen. So begünstigt sie die hydrolytische Spaltung durch Pankreassaft[1]), aber struktur- und stereochemische Umstände sind nicht minder wichtig. Daß die Biuretreaktion — die Rosa- oder Violettfärbung bei der Einwirkung von wenig Kupfersulfat und viel Alkali — beim Aufsteigen zu höheren Peptiden immer ausgesprochener wird[2]), ist wahrscheinlich nur ein mittelbarer Einfluß der Kettenlänge. Nach *H. Schiff*[3]) setzt diese Reaktion eine bestimmte Konstitution voraus, nämlich zwei $-CONH_2$- oder $-CSNH_2$- oder $-C\begin{matrix}=NH\\ -NH_2\end{matrix}$-Gruppen dürfen nur durch ein *C*- oder ein *N*-Atom voneinander getrennt sein, und deren Auftreten wird bei längerer Kette begünstigt. Die Möglichkeit verschiedener komplexer Kupfersalze ist sehr groß[4]), so daß ein Vergleich dieser Reaktion der Eiweißstoffe mit ähnlichen Reaktionen einfacherer organischer Stoffe nicht ohne weiteres bündig ist. Bei der Fällung mit Phosphorwolframsäure ist offenbar die Molekülgröße ein sehr maßgebender Einfluß; sie tritt bei manchem Tripeptid schon in konzentrierter Lösung ein, von den Oktapeptiden an verläuft sie ganz so wie bei den Eiweißstoffen[5]). Von dem Aussalzen ist dagegen zu sagen, daß es sich durchaus als Löslichkeitsbeeinflussung verhält. Demgemäß kommt es nicht auf die Länge der Ketten allein an; enthalten vielmehr die Peptide Aminosäuren, die an sich schon weniger wasserlöslich sind, wie Tyrosin oder Cystin, so lassen sie sich auch leichter aussalzen[6]). Die Diffusionskoeffizienten und die Zähigkeit, die Gold- und die Eisenzahl sind in einer aufsteigenden Peptidreihe noch nicht geprüft worden.

Eine solche Untersuchung dürfte eindeutigere Ergebnisse liefern, als wenn man die Abbauprodukte des Eiweißes, die Albumosen und Peptone, in solcher Weise untersuchte. Es sind dies wahrscheinlich nicht einheitliche Stoffe, sondern Peptidgemische. In ihren Eigenschaften in Lösung stellen sie durchaus den Übergang zu den echt gelösten Stoffen dar und verhalten sich demgemäß zu den Eiweißstoffen, wie sich etwa die Dextrine zur Stärke verhalten. So dialysieren Peptone durch die üblichen

[1]) *E. Fischer* u. *Abderhalden*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, 52 (1905).
[2]) *E. Fischer*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 580 (1906).
[3]) Lieb. Ann. **299**, 236 (1898).
[4]) *Ley* u. *F. Werner*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 4040 (1913).
[5]) Siehe *R. O. Herzog*, Die Eiweißkörper, S. 499.
[6]) *R. O. Herzog*, Die Eiweißkörper, S. 503.

Membranen. Die Leitfähigkeit ihrer Lösungen ist so, daß man Schlüsse auf ihre Basizität ziehen kann, die Dissoziation so stark, daß sie keine Schutzwirkung auf Goldsole ausüben, sondern diese flocken[1]). Aber anderseits gehen sie leicht, allein schon, wenn sie sich auf einer Wasseroberfläche ausbreiten, in nahe verwandte Stoffe über, die in Wasser schwer löslich sind und amorph-feste zähe Häutchen geben[2]).

Da man noch nichts über diesen Zusammenhang zwischen der Konstitution der Polypeptide und ihren kolloidchemischen Eigenschaften weiß, so ist erst recht nichts über die Beziehungen bekannt zwischen dem Bau der verschiedenen Eiweißstoffe und ihren kolloidchemischen Besonderheiten. Es sei nur noch darauf hingewiesen, daß, wenn auch die Eiweißstoffe wegen ihres chemischen Baues durchweg amphoter sind, die Unterschiede in ihrem mehr sauren oder mehr basischen Gepräge groß sind, viel größer, als man sie nach den auf S. 787 aufgeführten Unterschieden im isoelektrischen Punkt zunächst vielleicht annehmen würde. Es gibt ausgesprochen saure wie das Kasein, bei dem sich aber doch der amphotere Charakter darin zeigt, daß es sich gut in konzentrierten Säuren löst; und ausgesprochen basische, wie die Histone und Protamine, die infolge dieser Eigenschaft zunächst von Alkalien ausgefällt werden und erst in noch konzentrierteren Alkalilösungen wieder löslich sind. Die Protamine sind so starke Alkalien, daß man wesentlich nur ihren Salzen begegnet. Das in der Tab. 143, S. 752 erwähnte Clupeinsulfat ist ja ein Beispiel eines derartigen Protaminsalzes.

Bei den natürlich vorkommenden Eiweißlösungen hat man es fast durchweg mit Gemischen von Eiweißstoffen verschiedener Art zu tun. Zu ihrer Trennung benutzt man meist die Eigenschaft, daß sie von verschiedenen Elektrolyten bei verschiedener Konzentration dieser Elektrolyte bevorzugt ausgesalzen werden, also ihre verschieden große Löslichkeit in diesen Salzlösungen; ein Verfahren, das von *Hofmeister* und seinen Mitarbeitern[3]) ausgearbeitet worden ist. Schwer löslich ist z. B. das im Blut enthaltene Fibrinogen, das in noch nicht gesättigten $MgSO_4$- und $NaCl$-Lösungen und etwa $^1/_3$ gesättigten $(NH_4)_2SO_4$-Lösungen völlig ausgefällt wird. Man gibt vielfach zum Kennzeichnen der Fällungsgrenze diejenige Kubikzentimeterzahl einer gesättigten $(NH_4)_2SO_4$-Lösung an, die

---

[1]) Siehe *W. Neumann*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **45**, 216 (1905); *Siegfried*, ebendort **45**, 252 (1905).

[2]) Siehe *Metcalf*, loc. cit., S. 737.

[3]) Eine Zusammenstellung dieser Arbeiten bei *Cohnheim*, Chemie der Eiweißkörper, S. 166.

man zu 10 ccm der Eiweißlösung zusetzen muß, um das Eiweiß zu fällen. Die obere Fällungsgrenze für $(NH_4)_2SO_4$ liegt also beim Fibrinogen bei etwa 3. Bei dem Globulin müssen zur Fällung die genannten Eiweißlösungen mit $MgSO_4$ und $NaCl$ gesättigt sein; für $(NH_4)_2SO_4$ liegt die Grenze zwischen 2,7 und 4,6. Bei 2,7 liegt die untere Fällungsgrenze, das Globulin beginnt sich abzuscheiden. Die am leichtesten löslichen Eiweißstoffe, Albumine und Hämoglobin, werden von $MgSO_4$ und $NaCl$ auch in gesättigter Lösung nicht gefällt, von $(NH_4)_2SO_4$ erst bei der Sättigung. Um die Eiweißstoffe von Elektrolyten zu befreien, empfiehlt sich die auf S. 516 geschilderte elektrosmotische Reinigung, bei der zu beachten ist, daß man, um Störungen zu vermeiden, zweckmäßig die Sulfate erst durch andere Elektrolyte, etwa Azetate, ersetzt[1]).

Die Globuline, die innerhalb der genannten Fällungszone ausgefällt werden, lassen sich noch in zwei Gruppen sondern: die Euglobuline, die nur in verdünnten Elektrolytlösungen löslich sind, und die Paraglobuline, die sich schon in reinem Wasser lösen (vgl. S. 805 u. 814).

Eine weitgehende Trennung von Globulinen und Albuminen tritt deshalb auch dadurch ein, daß beim Dialysieren die Elektrolyte weitgehend entfernt werden. Dialysiert man daher etwa ein Blutserum, so scheiden sich bald reichlich Euglobuline auf der Dialysiermembran ab und die überstehende kolloide Lösung enthält wesentlich nur Albumine und Paraglobuline.

Auch an der Geschwindigkeit des Denaturiertwerdens und an dem Temperaturkoeffizienten dieser Geschwindigkeit hat man erhebliche Unterschiede beobachtet. Auf diesen beruht die verschiedene Koagulationstemperatur der Eiweißstoffe; ihr Wert als Mittel zu ihrer Kennzeichnung wird durch die oben (S. 841) erwähnte Empfindlichkeit gegenüber anderen Einflüssen eingeschränkt. Bezüglich des Denaturiertwerdens an verschiedenen Grenzflächen, wie Ton, Kohle u. dgl., unterscheiden sich die Eiweißstoffe gleichfalls merklich: So werden Kaseinkalzium, Fibrinogen u. a. durch Tierkohle und gebrannten Ton denaturiert. Sie können deshalb nicht durch Tonzellen filtriert werden, während Kaseinnatrium, Albumin u. a. ungehindert hindurchgehen und nicht denaturiert werden[2]). An Eisenhydroxyd wird Albumin aber zum Teil denaturiert, wie aus der nicht glatt umkehrbaren Adsorption hervorgeht (vgl. S. 738).

---

[1]) *F. P.* 518119; zit. nach Chem. Zentralbl. 1921, II, 330.

[2]) *Hermann*, Pflüg. Archiv **26**, 442 (1881); ferner auch *Zahn*, ebendort **2**, 598 (1872); *J. Lehmann*, ebendort **56**, 558 (1894).

Die Lösungen der Seifen und Saponine.

Das Wesentliche über die Seifenlösungen, die ja in besonders hervorstechendem Maße als Kolloidelektrolyte auffallen, wurde schon früher behandelt. Hier sei namentlich noch die Frage erörtert: Bei welcher Länge der Kohlenstoffkette macht sich der seifenartige Charakter bei den fettsauren Salzen bemerkbar, wenn man in der homologen Reihe ansteigt? Bereits oben (vgl. S. 778) wurde erwähnt, daß sich eine Abweichung im osmotischen Verhalten gegenüber dem Kaliumazetat etwa bei dem Kaliumkaprylat bemerkbar macht, während die Eigentümlichkeiten, die die Seifenlösungen bezüglich der Leitfähigkeit auszeichnen, etwa bei dem Kaliumlaurinat auftreten. Hier soll nun noch das kapillaraktive Verhalten der Seifenlösungen betrachtet werden, da sie in dieser Hinsicht besonders bemerkenswert sind. *Donnan*[1]) stellte Versuche an, wie sie auf S. 825 beschrieben wurden: Er bestimmte die Tropfenzahl, mit der sich ein bestimmtes Volum eines fettsäurehaltigen Kohlenwasserstoffs in einer millimolaren *NaOH*-Lösung verteilte; während diese Tropfenzahl bei den niedrigen Fettsäuren etwa 37 betrug, stieg sie bei der Kaprylsäure (C_8) auf 47, bei der Laurinsäure (C_{12}) auf 82. Zum gleichen Ergebnis, daß zuerst bei kaprylsaurem Natrium eine ausgesprochene Oberflächenaktivität zutage tritt, führten Versuche von *Donnan* und *Potts*[2]). Sie maßen die Grenzflächenspannung der Lösung von fettsaurem Natrium in verschiedenen Konzentrationen gegen einen reinen Kohlenwasserstoff. Bei den Salzen der niedrigen Fettsäuren bis zur Heptylsäure wurde die Grenzflächenspannung verhältnismäßig wenig erniedrigt, proportional der Salzkonzentration. Fast sprunghaft machte sich beim kaprylsauren Natrium eine stärkere Erniedrigung der Grenzflächenspannung geltend, die σ-c-Kurve hatte die stark gekrümmte Form, wie sie die kapillaraktiven Stoffe kennzeichnet (vgl. S. 84). In der Fig. 123 sind den Kohlenstoffzahlen der fettsauren

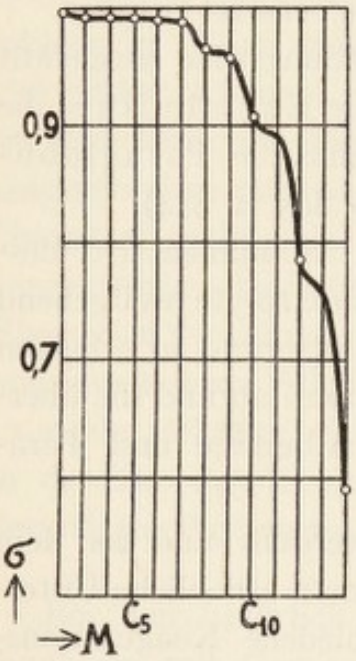


Fig. 123. Abnahme der Grenzflächenspannung beim Anstieg in der homologen Reihe der fettsauren Natriumsalze.

[1]) Loc. cit., S. 825.

[2]) Kolloidzeitschr. **7**, 208 (1910). *A. Mayer, Schaeffer* u. *Terroine*, Compt. rend. **146**, 484 (1908) möchten wesentlich auf Grund ultramikroskopischer Befunde schon bei der Capronsäure (C_6) das Erstauftreten kolloider Eigenschaften ansetzen.

Salze die relativen Werte der Grenzflächenspannung zugeordnet, wie sie in 2,5-millimolarer Lösung beobachtet wurden; man erkennt das erste Absinken bei der Kaprylsäure (C_8), das noch stärkere bei der Kaprinsäure (C_{10})[1].

Von den genannten Forschern wurde nun auch die Fähigkeit der Natriumsalze, den Kohlenwasserstoff zu emulgieren, geprüft, und zwar in der Weise, daß man durch lebhaftes Schütteln des Kohlenwasserstoffs mit der Salzlösung eine Emulsion erzeugte und nach einer gewissen Zeit des Absetzens den Gehalt der wäßrigen Phase an Öl bestimmte. Es ergab sich, daß erst laurin- und myristinsaures Natrium ein deutliches Emulsionsvermögen hatten, nonyl- und kaprylsaures Natrium noch gar keins. Dies steht mit dem kapillaraktiven Verhalten anscheinend in Widerspruch. Es klärt sich aber durch folgende Erfahrungen auf: Das Emulsionsvermögen hat beim laurin- und myristinsauren Salz ein scharf ausgeprägtes Maximum. Beim myristinsauren Natrium z. B. wurden in einer Konzentration von 3,3 Millimol i. L. rund 15% Öl emulgiert, bei 1,67 bzw. 5 Millimol nur 1 bzw. 6,5%. Die Ursache für dies Verhalten ist fraglos die flockende Wirkung des Natriumions, die sich bei den negativen Tröpfchen in höheren Salzkonzentrationen geltend macht. Es ist nur wahrscheinlich anzunehmen, daß die schwächer emulgierende Wirkung, die man bei dem kaprylsauren Salz erwarten darf, durch den koagulierenden Einfluß des Kations verdeckt wird. Übrigens hat *Spring*[2]) beim Suspendieren von Ruß durch Seifen gleichfalls ein ausgesprochenes Maximum des Suspensionsvermögens beobachtet.

Im Gegensatz zu den Seifen sind die Saponine verhältnismäßig wenig vom kolloidchemischen Standpunkte aus untersucht worden. Es sind bekanntlich Glukoside, die außer dem Zucker Reste enthalten, die Sapogenine, deren Konstitution im einzelnen noch nicht aufgeklärt ist. In ihnen sind aber jedenfalls aromatische und terpenartige Kerne anzunehmen[3]). Aus den bisherigen Angaben kann man entnehmen, daß sich die Saponine

---

[1]) Es erscheint fraglich, ob die von *Donnan* und *Potts* geradlinig durch die Punkte gezogene Kurve richtig ist, und ob nicht dem in der Fig. 123 dargestellten Verlauf gemäß, gerade wie die Nonylsäure der Kaprylsäure gegenüber die Grenzflächenspannung nur wenig stärker erniedrigt, so auch die Undecylsäure der Kaprinsäure gegenüber, die Tridecylsäure der Laurinsäure gegenüber. Es macht sich auch hier wohl wieder die periodische Änderung vieler Eigenschaften beim Ansteigen in den homologen Reihen bemerkbar [siehe z. B. *Biach*, Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 43 (1905)].

[2]) Bull. d. l. Soc. chim. d. Belg. **24**, 17 (1910).

[3]) Siehe z. B. *Winterstein* u. *Maxim*, Helv. chim. act. **2**, 195 (1919).

in wäßriger Lösung im Gegensatz zu den Seifen weit mehr wie Nichtelektrolyte oder schwache Elektrolyte verhalten; manche von ihnen, wie die Quillajasäure, die Polygalasäure u. a., werden von *Kobert*[1]), als schwache Säuren bezeichnet. Die Lösung eines von *Merck* bezogenen Saponins hatte nach *Spring*[2]) nur eine geringe Leitfähigkeit. Die Saponinmicellen erwiesen sich beim Kataphoreseversuch als negativ. Es dürfte dies bei der schwach sauren Natur dieser Stoffe allgemein gelten. Wie die Seifen sind die Saponine überaus kapillaraktiv. Dies äußert sich einmal darin, daß sie die Oberflächenspannung des Wassers stark erniedrigen und in hohem Maße feste Oberflächenhäute geben (vgl. S. 1033). Hierbei handelt es sich wiederum nicht bloß um eine reine Adsorption, sondern um eine weitere chemische Veränderung, denn die Häutchen lassen sich nicht glatt in Wasser wieder peptisieren. Eine Folge der Häutchenbildung und Erniedrigung der Oberflächenspannung ist, daß die Saponinlösungen, auch wenn sehr verdünnt, stark schäumen. Hierauf beruht ihre technische Verwendung zur Bereitung schäumender Getränke. Auch an der Grenzfläche fest-flüssig macht sich die Kapillaraktivität und demzufolge ihre Adsorbierbarkeit geltend. So kommt es, daß sie auf Öl emulgierend[3]), auf Rußsuspensionen schützend[4]) wirken, und daß man mit ihren Lösungen waschen kann. Die lebhaften physiologischen Wirkungen der Saponine hängen wahrscheinlich gleichfalls zum Teil mit ihrer starken Adsorbierbarkeit zusammen; so scheint eine Adsorption durch die Kiemen der Fische die auffallende Giftwirkung der Saponine auf diese Lebewesen zu bedingen[5]). Von der starken Erniedrigung der Oberflächenspannung und der Grenzflächenspannung gegen feste Stoffe rührt es her, daß sie einen schwer benetzbaren Stoff besser benetzbar machen. Man ist versucht, diese starke Kapillaraktivität der Saponine damit in Zusammenhang zu bringen, daß die Sapogenine aromatische Kerne enthalten.

Wie die Seifen, bilden die Saponine Lösungen, die den Übergang zu den echten Lösungen bilden. Denn sie dialysieren, wenn auch langsam, durch Membranen. Elektrolyte scheinen erst in großen Konzentrationen aussalzend zu wirken, wie aus Versuchen von *Kobert*[6]) mit $(NH_4)_2SO_4$ hervorgeht. Immerhin sind die Micellen groß genug, um ausgesprochen zu adsor-

[1]) Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904.
[2]) Bull. d. l. Soc. chim. Belg. **24**, 446 (1910).
[3]) *Kobert*, S. 3 der unter [1]) zitierten Schrift.
[4]) *Spring*, loc. cit. unter [2]).
[5]) *Kobert*, S. 76—77 der unter [1]) zitierten Schrift.
[6]) S. 20 u. folg. der unter [1]) zitierten Schrift.

bieren, namentlich Farbstoffe, und, anscheinend ihrer negativen Ladung gemäß, bevorzugt basische Farbstoffe. *Kobert*[1]) wies dies auf zwei Wegen nach: Aus einer mit Methylenblau versetzten Saponinlösung wurde das Saponin mit $(NH_4)_2SO_4$ tief gefärbt gefällt. Dialysiert man ein Saponinsol gegen eine Methylenblaulösung, so reicherte sich der Farbstoff innerhalb des Sols derart an, daß seine Konzentration die der Außenlösung übertraf.

Im großen und ganzen kann man sagen: Die Saponine geben, wie die Seifen, stark kapillaraktive, halbkolloide Lösungen, sind aber im Gegensatz zu ihnen eher als Nichtelektrolyte anzusehen.

Die Hydrosole des Lezithins und verwandter Stoffe.

Die Lezithine (und wohl auch verwandte Stoffe wie die Kephaline[2])) geben wäßrige kolloide Lösungen, wenn man sie in Flüssigkeiten wie Äthyläther auflöst, die Lösungen in einen Überschuß von Wasser gießt und den Äthyläther entfernt, indem man Luft durchleitet. Nach ihrer Herstellung gleichen sie also hydrophoben Solen, nach ihren Eigenschaften stehen sie diesen zwar sehr nahe, weichen aber doch in verschiedenen Hinsichten von ihnen ab, so daß sie, wie die ihnen nicht unähnlichen Schwefelsole nach *Odén*, den hydrophilen zugerechnet werden mögen.

Wie diese sind sie nach den Versuchen von *W. Koch*[3]), *Porges* und *Neubauer*[4]) und *Long* und *Gephart*[5]) sehr unempfindlich gegen die Salze der Alkalimetalle; manche, wie *NaBr*, *NaJ*, *KJ*, flockten unter den Versuchsbedingungen von *Porges* und *Neubauer* gar nicht, andere, wie $NaNO_3$, *KCl*, sehr schwach. Die lyotrope Reihe machte sich bemerkbar im umgekehrten Sinne wie im *Odénschen* Schwefelsol: *LiCl* koagulierte in mittleren Konzentrationen stark, *NaCl* schwächer, noch schwächer *KCl*. Bei hoher Salzkonzentration beobachtete man vielfach, z. B. bei *LiCl*, *NaCl* u. a., ein erneutes Peptisieren (wie bei den albuminhaltigen Fe_2O_3-Solen u. a.; vgl. S. 804). Zweiwertige Kationen koagulierten in weit kleineren Konzentrationen; bei manchen fand man zwei Flockungszonen und ein erneutes Peptisieren in den höchsten Konzentrationen, und ähnliche ver-

---

[1]) S. 31 u. folg. der auf S. 888 zitierten Schrift.

[2]) Auch das Hydrosol des Humulons (α-Hopfenbittersäure) ist nach *Lüers* und *A. Baumann* [Kolloidzeitschr. **26**, 202 (1920)] bezüglich der Koagulierbarkeit durch Elektrolyte und der Beeinflußbarkeit der Oberflächenspannung den Lezithinsolen ähnlich.

[3]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 181 (1903).

[4]) Biochem. Zeitschr. **7**, 152 (1908).

[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 895 (1908).

wickelte Verhältnisse treten bei dreiwertigen Kationen und Schwermetallen auf. Alkalien peptisierten in ausgesprochener Weise.

Dies alles spricht dafür, daß zwar der Einfluß der negativen Ladung des Lezithins eine gewisse Bedeutung hat, daß aber der Einfluß der Hydratation stark vorherrscht. Damit steht nun im Einklang, daß bei der Koagulation durch Elektrolytgemische ein Ionenantagonismus zutage tritt, vielleicht noch deutlicher als er bei den *Odénschen* Schwefelsolen gefunden wurde. *Neuschloß*[1]) hat ihn zuerst beschrieben. Sein Versuchsverfahren war merklich anders als die sonst benutzten. Er verfolgte nämlich die Veränderung der Oberflächenspannung der Lezithinsole unter dem Einfluß der Elektrolyte, eine Veränderung, die unverkennbar mit der Koagulation zusammenhängt. Dem Nachteil, daß diese Methode eine mittelbare ist, steht der Vorteil gegenüber, daß man möglicherweise feinere Veränderungen erkennt, als wenn man bis zur groben, äußerlich sichtbaren Flockung gelangt. Es besteht folgender Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung eines Lezithinsols und seiner Koagulation. Das reine Lezithinsol hat eine kleinere Oberflächenspannung als Wasser bei Zimmertemperatur, etwa 55 dyn/cm. Bei Zusatz eines Elektrolyten wächst die Oberflächenspannung mit wachsender Elektrolytkonzentration, erreicht ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Diese Wirkung erklärt *Neuschloß* damit, daß zunächst die Lezithinmicellen durch die Elektrolyte koaguliert werden. Hierdurch wird eine Verringerung der Oberflächenaktivität des Lezithins bedingt, weil die gröberen Flocken weniger auf die Oberflächenspannung wirken, als die im reinen Sol vorhandenen feinen Micellen. Das wird insofern bestätigt, als tatsächlich das Maximum der Oberflächenspannung - Salzkonzentrationskurve für einwertige Kationen bei höherer Konzentration erreicht wird als für zweiwertige, bei diesen in höherer als für dreiwertige. Die bei noch größerer Elektrolytkonzentration eintretende Abnahme der Oberflächenspannung beruht dann auf der sich geltend machenden Peptisation.

Bei Gemischon von Elektrolyten mit gleichem Anion und verschiedenen Kationen konnten nun solche gefunden werden, bei denen im Gegensatz zum Verhalten in Lösungen der reinen Elektrolyte eine äußerst geringe Steigerung des σ statthat, während in anderen Gemischen diese Steigerung nicht erheblich anders ist, als in Lösungen der reinen Salze. Stehen z. B. $NaCl$ und $CaCl_2$ im Verhältnis von 1 : 1, so hat man ein Maximum von 67, bei einer Gesamtkonzentration von 0,125. Beim Verhältnis 1 $NaCl$: $^1/_{20}$ $CaCl_2$ ein nur eben angedeutetes Maximum von 56, bei einer etwas höheren

[1]) Loc. cit., S. 634.

Gesamtkonzentration von 0,25 Mol i. L. Nun ist es, wie *Handovski*[1]) betont, nicht recht zweckmäßig, mit *Neuschloß* die Oberflächenspannung in ihrer Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration der Elektrolyte zu betrachten. Aber auch wenn man seine Ergebnisse so umrechnet, daß man die Oberflächenspannung als Funktion der Konzentration des einen Elektrolyten ansieht, während die des anderen konstant bleibt, findet man im Gebiet größerer Konzentrationen eine nur geringe Veränderung der Oberflächenspannung ungefähr bei dem von *Neuschloß* beobachteten Verhältnis von *Na* : *Ca*. Für das Gemisch von *Na* und *K* bleiben die *Neuschloßschen* Ergebnisse bei dieser Umrechnung nicht erhalten, wenn auch hier die Aufhebung der oberflächenspannungerhöhenden Wirkung des einen Salzes durch ein zweites auch dann unverkennbar ist.

Deutet man also die Beeinflussung der Oberflächenspannung als Koagulation, so hat man offenbar einen ausgesprochenen Kationenantagonismus: die durch ein Kation hervorgerufene Flockung kann durch geeignete Konzentrationen eines zweiten aufgehoben werden, und zwar ist dazu sowohl ein zweiwertiges imstande gegenüber einem einwertigen, als auch so verschiedenartige gleichwertige Kationen wie $Na^{\cdot}$ und $K^{\cdot}$-Ion oder $Mg^{\cdot\cdot}$- und $Ca^{\cdot\cdot}$-Ion. Dreiwertige scheinen insofern stärker als zweiwertige zu wirken, als der ausgesprochene Ausgleich (beim Beziehen auf die Gesamtkonzentration) in einem Gemisch von $NaCl + AlCl_3$ bei einem Verhältnis $1\ Na : {}^1/_{100}\ AlCl_3$ statthat.

Neuschloß versucht dies Verhalten auf Grund der Adsorption der Kationen zu erklären. Dies ist aber unwahrscheinlich, weil nach den Ergebnissen von *P. Scholz* (vgl. S. 633) bei stark hydrophoben Solen der Antagonismus praktisch fehlt, während er stärker wird, wenn man zu mehr hydrophilen übergeht. Ich möchte deshalb annehmen, daß dafür in erster Linie Hydratationseinflüsse wichtig sind.

Ganz unabhängig von jeder Deutung wird man *Neuschloß* zustimmen können, daß diese Erscheinungen ihrem Wesen nach den Wirkungen der Elektrolytgemische bei vielen biologischen Vorgängen gleichen, bei denen man den Einfluß eines Kations, etwa des $Na^{\cdot}$-Ions, durch Zusatz eines anderen, meist mehrwertigen, aufhebt. Schon die oben S. 645 erwähnten Versuche von *Lillie* über das Verhalten der Zilien der Larven von Arenicola gehören hierher: Die verflüssigende Wirkung des $Na^{\cdot}$-Ions wird durch zwei- oder dreiwertige Kationen beseitigt. Es mögen noch einige weitere

[1]) Pflüg. Archiv **185**, 7 (1920); ferner *Neuschloß*, ebendort **187**, 136 (1921).

Fälle angeführt werden. So gehört der Versuch von *Ringer*[1]) hierher, der den Ausgangspunkt für die Erforschung all dieser biologischen Salzwirkungen bildet: Muskeln in reiner *NaCl*-Lösung geraten in Zuckungen; diese verschwinden wieder auf Zusatz von $Ca^{\cdot\cdot}$-Ion. Dann die Versuche von *J. Loeb*[2]) an befruchteten Eiern eines Meeresteleostiers Fundulus heteroclitus: In reiner *NaCl*-Lösung entwickeln sie sich nicht zu Embryonen, wohl aber, wenn man die *NaCl*-Lösung durch kleine Konzentrationen von zweiwertigen Kationen, wie $Ca^{\cdot\cdot}$-, $Sr^{\cdot\cdot}$-, $Ba^{\cdot\cdot}$-, $Zn^{\cdot\cdot}$-, $Mn^{\cdot\cdot}$-Ion, ja sogar $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion, $UO_2^{\cdot\cdot}$-Ion u. a. entgiftet; ebenso wirken kleine Mengen dreiwertiger Kationen. Eine Fülle weiterer Beispiele, namentlich aus den Untersuchungen von *J. Loeb, Herbst, Lillie, Wo. Ostwald* u. a., findet man in *Höbers*: Physikalischer Chemie der Zellen und Gewebe (4. Aufl., S. 521 u. folg.). Auch insofern gleichen die biologischen Elektrolytwirkungen den an Lezithin- und *Odénschen* Schwefelsolen beobachteten, als die entgiftenden mehrwertigen Kationen nicht einfach in äquimolarer Konzentration gleich stark wirken, wie bei der Koagulation reiner hydrophober Sole, sondern unverkennbar von verschiedener Wirkungsstärke sind. Man könnte es als einen Widerspruch zu dem biologischen Verhalten der Salzgemische ansehen, daß dort vielfach eine Entgiftung von $Na^{\cdot}$-Ion durch $K^{\cdot}$-Ion beschrieben wird, nicht aber eine des $K^{\cdot}$-Ions durch $Na^{\cdot}$-Ion, während bei den Versuchen von *Neuschloß* sowohl das Gemisch 1 *NaCl* : $^1/_{20}$ *KCl* wie $^1/_{20}$ *NaCl* : 1 *KCl* den ausgesprochensten Antagonismus zeigen. Aber *Neuschloß*[3]) konnte nachweisen, daß z. B. bei der Beeinflussung der Hämolyse durch Elektrolytgemische beide Gemische dieser Art wirksam sind, ganz wie bei der Koagulation der Lezithinsole.

Höber[4]) entwickelt mit Recht die Anschauung, es käme für den regelrechten Ablauf der fraglichen Lebensvorgänge darauf an, daß sich irgendwelche Kolloide in einem bestimmten Zustand von Koagulation oder Peptisation befinden. Zu stark peptisiert, wird etwa ein Gel zu durchlässig, während eine gewisse Koagulation den richtigen Grad von Durchlässigkeit gewährleistet. Zu starke Koagulation wie Peptisation wirken zerstörend, und die vorteilhaften Elektrolytgemische zeichnen sich dadurch aus, daß sich Flockung und Peptisation in der richtigen Weise die Wage halten. Voraussetzung für eine solche Wirkung ist offenbar, daß sich die

[1]) Journ. of Physiol. **4**, 29, 222, 370 (1883); **7**, 118, 291 (1886); **11**, 369 (1890); **16**, 1 (1894); **18**, 425 (1895). Proc. Physiol. Soc. 1883, S. VI.

[2]) Amer. Journ. of Physiol. **6**, 411 (1902); Pflüg. Archiv **88**, 68 (1901).

[3]) Pflüg. Archiv **181**, 40 (1920).

[4]) Physik. Chemie der Zellen und Gewebe. 4. Aufl. S. 530 u. folg.

Flockungs- bzw. Peptisationszustände glatt und umkehrbar einstellen. Die Lezithin- und *Odénschen* Schwefelsole sind dadurch ausgezeichnet und deshalb ähnlich, weil sich bei ihnen in gleicher Weise umkehrbare Flockungen und Peptisierungen geltend machen; damit sie auftreten, sind wohl stets Hydratationsvorgänge erforderlich. Die Ähnlichkeit könnte sogar noch weiter gehen: Auch bei den biologischen Erscheinungen handelt es sich vielleicht darum, daß ein verhältnismäßig hydrophobes Kolloidgemisch — dem Schwefel entsprechend — durch Abbauprodukte oder Kolloidionen — der Pentathionsäure entsprechend — peptisiert und in seinem ganzen Verhalten hydrophiler gemacht wird.

Die Lösungen organischer Farbstoffe.

Bei den organischen Farbstoffen begegnet man Lösungen sehr verschiedener Art. Fast durchweg hat man es mit Elektrolytlösungen zu tun. Aber einerseits gibt es solche, die sich durch nichts von den Lösungen eines stark dissoziierten Elektrolyten mit organischen Ionen unterscheiden, anderseits solche, die man ohne weiteres als hydrophobe Sole ansehen kann; wieder andere scheinen mehr hydrophilen zu gleichen.

Viele kolloide Farbstofflösungen sind so ausgesprochen hydrophob, daß sie schon früher (vgl. S. 576) als Beispiele bei den hydrophoben Solen aufgeführt werden durften. Wenn diese zusammenfassende Betrachtung der Farbstoffe hier bei den hydrophilen Solen vorgenommen wird, so geschieht dies deshalb, weil viele Farbstofflösungen halbkolloid sind, und die Eigenschaften derartiger Lösungen lassen sich vielfach bequemer im Zusammenhang mit den hydrophilen Solen betrachten. Hiermit soll nicht gesagt sein, daß nicht auch halbkolloide Lösungen durchaus hydrophobes Gepräge haben können. Die Farbstofflösungen sind sehr häufig Lösungen von Kolloidelektrolyten, bei denen das Farbstoffion das Micellion darstellt. Die Micellen sind so klein, daß die Leitfähigkeit der in gewöhnlichen Lösungen gleicht, aber doch groß genug, um deutlich die Vorgänge der Koagulation u. dgl. auftreten zu lassen.

Man hat von verschiedener Seite her versucht, die Farbstofflösungen zu erforschen und zu kennzeichnen. Daß die erzielten Ergebnisse nicht völlig übereinstimmen, hat wesentlich zwei Ursachen. Einmal sind die Farbstoffe als chemische Individuen nicht gut gekennzeichnet, und man weiß daher nicht, wieweit die verschiedenen Forscher wirklich den gleichen Stoff in Händen gehabt haben. Dann sind die Untersuchungsverfahren von verschiedenem Wert. Der freien Diffusion wird man das größte Gewicht beilegen, dann dem Verhalten beim Dialysieren und Ultrafil-

trieren[1]). Allerdings ist einschränkend der früher (vgl. S. 889) erwähnte Umstand zu berücksichtigen, daß bei Gegenwart kolloid gelöster Stoffe die Dialyse echt gelöster Stoffe verhindert werden kann, wenn dessen Moleküle durch die Micellen des Kolloides stark adsorbiert werden. Noch vorsichtiger wird man die ultramikroskopischen Befunde verwerten[2]). Vereinzelte Micellen können von Verunreinigungen herrühren und brauchen nicht für den Farbstoff bezeichnend zu sein. Anderseits kann das Gesichtsfeld leer sein, weil die Micellen zu klein sind und der Unterschied des Brechungsvermögens der Micellen gegen die intermicellare Flüssigkeit zu gering ist. Von den in Tab. 144 aufgeführten Farbstoffen können Naphtholgelb, Chrysoidin, Auramin, Eosin, Methylenblau als Stoffe angesehen werden, die regelrechte Elektrolytlösungen geben. Das gleiche gilt vom Safranin, das nach *Herzog* und *Polotzky*[3]) rasch diffundiert, nach *W. Biltz*[4]) rasch dialysiert, dann sicher von der Pikrinsäure und ihren Salzen und wohl vom Methylgrün. Vom Naphtholgelb wie vom Methylenblau haben die Leitfähigkeitsmessungen ergeben, daß sie so gut wie vollständig dissoziiert sind[5]). Ausgesprochen kolloid sind von den in Tab. 144 genannten Farbstoffen Kongorot (überhaupt die Kongofarbstoffe) und Nachtblau; ferner — gleichfalls nach *Herzog* und *Polotzky* — auf Grund der sehr langsamen Diffusion und der fehlenden Dialyse Azoblau und Benzopurpurin. Eine große Reihe von Farbstoffen hat *Ruhland*[6]) auf Grund des oben (vgl. S. 756) beschriebenen Verfahrens der Diffusion in einer 20%igen Gelatinegallerte untersucht. Als durchaus kolloid erwiesen sich von basischen Farbstoffen außer dem auch von ihm als kolloid erkannten Nachtblau noch Viktoriablau (4 R und B), Baselerblau (R und BB) und Gallaminblau, von sauren Trisulfonviolett R, Brillantkongo R, Kongoorange G, Dianilblau B, Curcumin S, Diamin Reinblau und Zyanosin spritl.

Wieweit sie mehr hydrophil oder hydrophob sind, ist nicht immer entschieden worden. Sicher hydrophob sind die Sole des Kongoblaus und

---

[1]) Siehe *W. Biltz*, loc. cit., S. 755; *R. O. Herzog* u. *Polotzky*, loc. cit., S. 751.

[2]) Ultramikrokospische Untersuchungen von Farbstofflösungen haben namentlich *Raehlmann*, Physik. Zeitschr. **4**, 884 (1904), *L. Michaelis*, Deutsch. med. Wochenschr. 1904, S. 1534; Virchows Archiv **179**, 195 (1905), *Höber* u. Frl. *Kempner*, Biochem. Zeitschr. **11**, 105 (1905) ausgeführt.

[3]) Loc. cit., S. 751.

[4]) Loc. cit., S. 755.

[5]) Siehe u. a. *Miolati*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1696 (1895); *Hantzsch* u. *G. Oßwald*, ebendort **33**, 278 (1900); *Pelet* u. *Wild*, Kolloidzeitschr. **3**, 174 (1908).

[6]) Jahrb. f. wissensch. Bot. **46**, 1 (1908).

des Kongorubins (vgl. S. 576), dann die solcher Farbstoffe wie des Indigos, des Anilinblaus u. a., die man nur auf dem bekannten Wege erhalten kann, daß man eine Lösung des Farbstoffes in einer organischen Flüssigkeit in Wasser gießt. Hydrophil sind vielleicht die Nachtblaulösungen[1]: Die Oberflächenspannung ist niedriger als die des Wassers, sie schäumen, sie sind verhältnismäßig zäh und wenig empfindlich gegen Elektrolyte[2]. Bei den Stoffen wie den Kongofarbstoffen usw. steht es wohl so, daß die Kolloidionen wieder meist stärker hydratisiert sind als die nicht dissoziierten Farbstoffmicellen; es verhalten sich deshalb die Lösungen der Farbstoffsalze hydrophiler als die Sole der wenig dissoziierten Säure. Die Veränderung der Oberflächenspannung und Erhöhung der Zähigkeit ist meist unbedeutend. Die Kongofarbstoffe (die Salze) sind vorbildliche Kolloidelektrolyte, das Kongorot war ja ein Musterbeispiel für das Auftreten des *Donnanschen* Membrangleichgewichts (vgl. S. 760). Trotz der langsamen Diffusion und geringen oder fehlenden Dialyse ist die Leitfähigkeit hoch; die molare Leitfähigkeit wird bei vollständiger Dissoziation von der Verdünnung unabhängig.

Eine Zwischenstellung nehmen Farbstoffe ein wie Ponceau, Methylviolett, Kristallviolett, Rhodamin, Fuchsin, Neufuchsin u. a. m. Sie diffundieren rascher als die kolloid gelösten Farbstoffe, dialysieren erheblich, unter dem Ultramikroskop sieht man vielfach Micellen oder einen deutlichen Tyndallkegel, und Micellenzahl wie Tyndallkegel werden meist durch Elektrolytzusatz erhöht. Bei einigen Farbstoffen dieser Gruppe, wie dem Fuchsin und Kristallviolett, ist die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers deutlich; dementsprechend tritt eine Adsorption der gelösten Stoffe an der Oberfläche ein und eine Koagulation, die zur Bildung fester Häutchen führt (vgl. S. 1035). Diese lassen sich nicht nur auf Grund der von ihnen hervorgerufenen Oberflächenfestigkeit, sondern auch durch ihre lichtelektrische Wirkung erkennen[3]. Die Leitfähigkeit dieser Farbstofflösungen entspricht einer starken oder völligen Dissoziation. Anzeichen einer merkbaren Hydrolyse sind in der Regel nicht vorhanden; so konnte in einer Fuchsinlösung keine größere $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration nach dem katalytischen Verfahren des Diazoessigesterzerfalls nachgewiesen werden[4].

[1] *Freundlich* u. *W. Neumann*, loc. cit., S. 754.

[2] Es fehlt noch der Nachweis, daß nicht Fremdstoffe, wie etwa Dextrin, die dem technischen Farbstoff zugesetzt werden, an diesem Verhalten schuld sind.

[3] *O. Rohde*, Ann. d. Physik (4), **19**, 935 (1906).

[4] *Pelet-Jolivet*, Bull. d. l. Soc. Vaud. d. scienc. natur. **45**, 123 (1909).

Es läßt sich fragen: Besteht bei diesen Farbstoffsolen ein Zusammenhang zwischen Micellengröße und -farbe? Namentlich könnte man den Farbumschlag, den die Indikatoren zeigen, mit einer Koagulation in Beziehung bringen, wenn man sich erinnert, wie sehr der Übergang der roten Farbe in die blaue beim Goldsol einem Farbumschlag gleicht[1]). Auch grundsätzlich ist dieser Gedanke nicht unberechtigt: Bei den Metallsolen rufen die Besonderheiten der metallischen Absorption und Reflexion des Lichtes die beobachteten Farbänderungen hervor (vgl. S. 524); viele Anilinfarben haben aber in gewissen Spektralbereichen eine geradezu metallische Absorption und Reflexion[2]). Wenn allerdings der Farbumschlag eines Indikators eindeutig durch die $H^{\cdot}$- und OH'-Ionenkonzentration bedingt ist, wird man nicht an eine Flockung denken mögen. Denn man kennt keine Koagulation eines Sols, nicht einmal die eines hydrophilen, die ausschließlich durch $H^{\cdot}$- (und OH'-)Ion und nicht auch durch andere Ionen hervorgerufen wird. Beim Kongorubin hat aber *Wo. Ostwald*[3]), und schon vor ihm *Schulemann*[4]), nachgewiesen, daß der Farbumschlag von Rot in Blau durch alle möglichen Elektrolyte hervorgerufen wird, und daß er wie beim Goldsol völlig den Gesetzen gehorcht, wie man sie für die Koagulation hydrophober Sole kennt[5]). Hier ist nicht zu bezweifeln, daß die Farbänderung durch eine Veränderung der Teilchengröße, durch ein Zusammentreten kleinerer Micellen zu größeren bedingt ist. *Schulemann* war auf die Erscheinung aufmerksam geworden, weil dieser Farbstoff, bei der vitalen Färbung im Organismus abgelagert, eine Farbenänderung zeigt, die nicht auf einen Umschlag durch $H^{\cdot}$- oder OH'-Ion zurückgeführt werden konnte, von der sich aber nachweisen ließ, daß auch andere neutrale Salze einen ähnlichen Umschlag hervorriefen. Diese Erscheinung, die vielfach als Metachromasie bezeichnet wird, fand *Schulemann* auch bei einer Reihe anderer Farbstoffe, wie Bordeaux extra, Diamin-

[1]) *Wo. Ostwald*, Kolloidzeitschr. **9**, 92 (1911), **10**, 97, 132 (1912); Kolloidchem. Beihefte **2**, 409 (1911).

[2]) *B. Walter*, Die Oberflächen- und Schillerfarben. Braunschweig 1895.

[3]) Loc. cit. S. 570.

[4]) Biochem. Zeitschr. **80**, 1 (1917); Kolloidzeitschr. **20**, 113 (1917).

[5]) Es machen sich allerdings, namentlich beim Färben mit Kongorubin in Gegenwart von Salzen und Säuren, einige noch schwer erklärbare Unregelmäßigkeiten bemerkbar; *Haller* [Kolloidzeitschr. **27**, 188 (1920)] hält es deshalb für möglich, daß der Umschlag durch Säuren dem durch Salze nicht völlig wesensgleich ist, und daß man die Verunreinigungen des Kongorubins stärker berücksichtigen muß. Hiermit hängt vielleicht auch die eigentümliche Beschleunigung des Säureumschlags durch Elektrolyte zusammen, den *Lüers* [Kolloidzeitschr. **26**, 15 (1920)] beschrieben hat.

violett N, Azoblau und Benzazurin. Es ist danach überaus wahrscheinlich, daß sie sich auch im Reagenzglas wie Kongorubin verhalten, und daß demgemäß bei ihnen gleichfalls der Umschlag auf einer Koagulation beruht. Bei den geläufigen Indikatoren, wie Phenolphthalein, Lackmus, Kongorot u. a., ist dagegen der Umschlag so ausgesprochen eine Funktion der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration, so wenig abhängig von anderen Ionen, daß man der bloßen Veränderung der Teilchengröße nur eine untergeordnete Rolle zuschreiben kann und nach wie vor eine rein chemische Veränderung als maßgebend anzusehen ist[1]). Merkwürdig ist allerdings, wie *Zsigmondy*[2]) betont, daß bei Lösungen der Kongosäure alle Umstände, die eine Dispersion der Teilchen begünstigen, z. B. organische Lösungsmittel, wie Alkohol und Azeton, zur roten Farbe führen, alle, die die Dispersion verringern, zur blauen. Aber ich möchte doch vorerst noch *Hantzschs* Auffassung, daß es sich hier um chemische Isomere handelt, zustimmen: Es ist kolloidchemisch zu schwierig zu erklären, daß man die rote Säure auch in fester Form erhalten kann, und es fehlt der Nachweis, daß der Umschlag der roten Säure in die blaue in ihrer etwaigen Abhängigkeit von der Natur des Elektrolyten den Regeln der Koagulation folgt.

Die Koagulation der Farbstofflösungen durch Elektrolyte und ihre gegenseitige Beeinflussung ist namentlich von *Buxton* und *Teague*[3]) und *Ruhland*[4]) untersucht worden. Im allgemeinen ist das Verhalten so, wie man es nach der kolloidchemischen Natur ihrer Lösungen erwarten sollte. Wie weitgehend die Kongorubinlösungen den hydrophoben Solen entsprechen, wurde schon oben (vgl. S. 576) erörtert. Ähnliches gilt von Lösungen des Kongorots, des Benzopurpurins u. a. m.; da sie negative Sole geben, so kommt es namentlich auf die Adsorbierbarkeit und Wertigkeit der Kationen an. Vielfach sind die Unterschiede zwischen verschiedenwertigen Ionen nicht so groß, wie bei den meisten hydrophoben Solen, und die Alkalisalze flocken erst in ziemlich hoher Konzentration, so daß das Verhalten an das der *Odénschen* Schwefelsole gemahnt. Man beobachtet oft, daß die Elektrolyte, ohne vollständig zu flocken, doch die Teilchen stark vergröbern, so daß die ursprünglich amikronische Farbstofflösung

[1]) Siehe hierüber auch *Hantzsch*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 1537 (1913); **48**, 158 (1915); Kolloidzeitschr. **15**, 79 (1914); Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 480 (1914); *K. Voigt*, Kolloidzeitschr. **15**, 84 (1914); *Kruyt* u. *Kolthoff*, ebendort **21**, 22 (1917); *Pihlblad*, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 417 (1913).

[2]) Kolloidchemie. 3. Aufl. S. 318.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 469 u. 489 (1907).

[4]) Loc. cit., S. 894.

submikronisch wird. Säuren und Alkalien fällen bei den nicht kolloiden Farbstofflösungen — wie denen des Eosins, Safranins, Methylenblaus u. a. — nur insofern, als sie eine schwer lösliche Farbsäure oder Farbbase abscheiden, während in alkalischer Lösung saure Farbstoffe, in saurer basische auch bei hohen Konzentrationen gelöst bleiben. Es entspricht der kolloiden Natur der Nachtblaulösung, daß sie, obwohl der Farbstoff basisch ist, von Säuren koaguliert wird. *Ruhland* hat die Koagulation einer großen Zahl von Farbstoffen, aber nur durch zwei Elektrolyte ($CaCl_2$ und $NiCl_2$), in verschiedenen Konzentrationen untersucht. Er bestätigt im allgemeinen die eben besprochenen Ergebnisse, d. h. die in einem Gelatinegel langsam diffundierenden Farbstoffe werden in der Regel in kleinen Konzentrationen koaguliert; eine Ausnahme macht das Diaminreinblau, das von $CaCl_2$ nur schwach koaguliert wird, obwohl seine Lösung nach seinem Verhalten bei der Diffusion kolloid ist. Vielleicht äußert sich darin ein hydrophiles Verhalten dieser Lösung, falls es nicht daher rührt, daß der basische Farbstoff von einwertigem Cl'-Ion nur schwach geflockt wird.

Die gegenseitige Koagulation zweier Farbstofflösungen folgt weitgehend der Regel (vgl. S. 657), daß sich namentlich entgegengesetzt geladene Sole koagulieren, also saure Farbstoffe bei ihrer Einwirkung auf basische und umgekehrt. In ausgesprochener Weise beobachtet man eine mittlere Flockungszone und eine obere Nichtflockungszone — wie bei der Wechselwirkung hydrophober Sole —, in der also der im Überschuß vorhandene Farbstoff die Teilchen des anderen umlädt. *Buxton* und *Teague* machen auf die Regelmäßigkeit aufmerksam, daß sich in der Breite der Flockungszone die kolloide Natur der Farbstofflösung geltend macht. Zwei stark kolloide Farbstofflösungen, wie Nachtblau + Kongorot, zeigen eine scharfe Flockungszone. Ein geringer Überschuß des einen oder anderen Farbstoffes bedingt Umladung und Peptisation. In allen anderen Fällen ist die Flockungszone breiter, weil von einer weniger kolloiden Farbstofflösung stets ein erheblicher Überschuß nötig ist, um umzuladen und zu peptisieren. In zwei schwach oder nicht kolloiden Farbstofflösungen ist die Koagulation meist unvollständig. Es scheidet sich das schwer lösliche Salz von Farbsäure + Farbbase ab, und man braucht einen großen Überschuß des einen Farbstoffes, um das Ausgeflockte völlig zu peptisieren.

Eine Schutzwirkung der Farbstoffe im Sinne des Verhaltens hydrophiler Sole (vgl. S. 808) ist bisher nicht beobachtet worden, vielleicht auch nicht zu erwarten, da ihr Gepräge doch zu hydrophob ist. Wohl können sie aber unter Umständen schützend wirken, weil sie dank ihrer Adsorption auf-

laden. So erklärt sich die von *Lüppo-Cramer*[1]) beschriebene Schutzwirkung des Erythrosins auf *AgBr*-Sole und -Suspensionen, die Frl. *Stevenson*[2]) eingehender untersucht hat. Erythrosin ist nach seiner Diffusion und Dialyse als ein praktisch echt gelöster Farbstoff anzusehen. Entsprechend beobachtet man keine Schutzwirkung auf ein Goldsol. Daß es auf ein *AgBr*-Sol so deutlich schützend wirkt, beruht darauf, daß es merklich auflädt: Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit des farbstoffhaltigen Sols war um 30% größer als die des farbstofffreien. Die Adsorption des Farbstoffes an den *AgBr*-Teilchen war reichlich und gut meßbar. Eine ultramikroskopische Zählung der Teilchen ergab, daß ihre Zahl durch den Farbstoff nicht erheblich vermehrt worden war. Es hat also keine nennenswerte Aufteilung stattgefunden. Es ist dies ein gutes Beispiel dafür, wie sehr die Aufladung von Micellen, das Anwachsen des elektrokinetischen Potentialsprungs ζ bis zum Maximum der ζ-c-Kurve (vgl. S. 351) die Beständigkeit eines Sols erhöhen kann.

Die Adsorption von Farbstoffen an verschiedenen Adsorbentien, die schon früher vielfach berührt wurde (vgl. S. 273), soll an einer späteren Stelle (vgl. S. 1039) noch einmal eingehend erörtert werden.

β. Nichtwäßrige lyophile Sole.

Lyophile Sole in organischen Dispersionsmitteln.

Es wurde schon gelegentlich der Besprechung der lyophoben Sole in nichtwäßrigen Dispersionsmitteln betont, wie wenig man über deren Beständigkeitsbedingungen weiß, und daß es deshalb einigermaßen willkürlich ist, ob man sie zu den lyophoben oder lyophilen Solen zählt. Wenn im folgenden z. T. diejenigen nichtwäßrigen Sole als lyophil angesehen werden, bei denen der kolloid gelöste Stoff auch in Wasser lyophile Sole gibt, so ist diese Auffassung vielleicht von Grund aus unzutreffend, denn es ist durchaus möglich, wenn nicht wahrscheinlich, daß Stoffe, die so hydrophil sind, daß sie hydrophile Sole geben, eben deshalb gegenüber organischen Lösungsmitteln lyophob sind und in ihnen lyophobe Sole geben. Allerdings steht das Glyzerin mit seiner großen Dielektrizitätskonstante dem Wasser in vieler Hinsicht so nahe, daß die Stoffe, die sich in Wasser als hydrophile Kolloide lösen, auch in Glyzerin lyophile Sole geben werden. *Th. Graham*[3]) hat kolloide Lösungen der Kieselsäure in Glyzerin, Alkohol

[1]) Photographische Probleme. Halle 1907. S. 28.
[2]) Kolloidzeitschr. **10**, 249 (1912).
[3]) Pogg. Ann. **123**, 529 (1864).

und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt; das Glyzerosol, indem er ein Gel der Kieselsäure mit Glyzerin erhitzte, ein Alkosol, indem er ein wäßriges Kieselsäuresol mit Alkohol versetzte und es dann gegen Alkohol dialysierte. Das Alkosol ist unempfindlich gegen Wasser, Elektrolyte und pulverförmige feste Stoffe, gelatiniert aber beim Konzentrieren.

Wie sehr es bei der Peptisation mit einem anderen Dispersionsmittel darauf ankommt, daß der etwa als Schutzkolloid wirksame Stoff in dem Dispersionsmittel in gewissem Grade löslich ist, geht aus folgenden Beobachtungen *L. Wöhlers*[1]) hervor: Das oben (S. 820) erwähnte, mit Zinnsäure geschützte, rote Platinsol ist in Äthyläther und Essigester löslich. Es läßt sich mit ihnen ausschütteln. Dies erscheint zunächst recht erstaunlich, da Zinnsäure in diesen Flüssigkeiten unlöslich ist. *Wöhler* konnte aber zeigen, daß nicht die Zinnsäure als Schutzkolloid wirkt, sondern das in diesen Flüssigkeiten lösliche $SnCl_4$ bzw. ein basisches Salz $SnCl_3OH$; bereitete man die genannten Sole unter sorgfältigem Vermeiden von Chloriden oder allgemeiner Halogenverbindungen, so war das mit Zinnsäure geschützte Platin in den genannten organischen Flüssigkeiten unlöslich. Es waren Chlor- und Bromverbindungen nötig, damit das in den organischen Flüssigkeiten lösliche geschützte Platin entstand.

Ist so bei einer Schutzkolloidwirkung eine Verwandtschaft des schützenden Stoffes zum Dispersionsmittel erforderlich, so können auch anderseits infolge geringerer Löslichkeit und kleinerer Kristallisationsgeschwindigkeit Stoffe in nichtwäßrigen Dispersionsmitteln kolloide Lösungen geben, die es in Wasser nicht tun, weil sie sich zu stark vergröbern und abscheiden. Hierauf beruht wohl die Beständigkeit der von *Neuberg*[2]) untersuchten Organosole von Karbonaten. Er leitete CO_2 in methylalkoholische Lösungen von CaO, BaO, MgO ein und erhielt zähe Lösungen der Karbonate, die sich mit organischen Flüssigkeiten wie Äthyläther, Chloroform, Benzol u. a. mischen ließen. Schwefelsäure und Phosphorsäure fällten gallertartige Sulfate und Phosphate aus ihnen aus.

Auch Gelatine löst sich in Glyzerin zu einem Sol. *Arisz*[3]) hat dessen Eigenschaften näher untersucht. Da es sich dabei aber wesentlich um die Sol-Gel-Umwandlung handelt, sollen diese Ergebnisse erst später (vgl. S. 965) näher erörtert werden.

Andere organische Stoffe, die nicht nur in Wasser, sondern auch in

[1]) Kolloidzeitschr. **7**, 247 u. folg. (1910).

[2]) Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **45**, 820 (1907); *Neuberg* u. *Neimann*, Biochem. Zeitschr. **1**, 166 (1906); *Neuberg* u. *Rewald*, Kolloidzeitschr. **2**, 321 u. 354 (1908).

[3]) Kolloidchem. Beiheft. **7**, 1 (1915).

organischen Lösungsmitteln kolloide Lösungen geben, sind die Lezithine, Kephaline und verwandte Stoffe. Für Lösungen des Lezithins, Kephalins u. dgl. in Chloroform, Petroläther u. a. hat dies *S. Loewe*[1]) nachgewiesen, nachdem schon *Porges* und *Neubauer*[2]) betont hatten, daß die Fällung des Lezithins aus äthylalkoholischer Lösung durch $CdCl_2$ und andere Salze in mancher Hinsicht einer Elektrolytkoagulation gleicht, und daß auch die ätherische Lösung Eigenschaften hat, die sich durch die Annahme einer kolloiden Lösung deuten lassen. Cholesterin ist dagegen nach *Loewe* in Chloroform u. a. echt gelöst. Die Lösungen der anderen genannten Stoffe lassen sich nach *Loewe* unter dem Ultramikroskop auflösen, und sie geben eine viel geringere Dampfdruckerniedrigung als es ihrem nach der Formel berechneten Molargewicht entspricht[3]).

Mit dem kolloiden Charakter dieser Lösungen hängt zusammen, daß sie Stoffe aufzunehmen vermögen, die das reine Dispersionsmittel nicht oder nur wenig aufzunehmen vermag. So lösten sich Methylenblau und andere Farbstoffe nicht in Chloroform, wohl aber in einem Chloroformsol des Kephalins. Die Aufnahme gleicht einer Adsorption, es gilt die Adsorptionsisotherme[4]). Die Versuche wurden so ausgeführt, daß man eine Lösung von Kephalin mit einer wäßrigen Methylenblaulösung überschichtete und sie sich ins Gleichgewicht setzen ließ — man darf nicht schütteln, weil sich sonst sehr haltbare Emulsionen bilden. Es ist fast sicher, daß die im organischen Dispersionsmittel enthaltenen Micellen außer dem Kephalin auch Wasser enthalten. Die aufgenommene Farbstoffmenge ist aber größer als sie wäre, wenn es sich nur um feine Tröpfchen der Farbstofflösung handelte. Es ist demnach eine Adsorption anzunehmen. Über das Wesen dieser Micellen geben einige Versuche von *Freundlich* und *Gann*[5]) weitere Auskunft. Sie fanden, daß sich reine Fette in Chloroform echt lösen, ebenso Walrat. Sorgte man aber für die Gegenwart von etwas Seife, indem man mit Alkali behandelt,

[1]) Biochem. Zeitschr. **42**, 207 (1912).

[2]) Kolloidzeitschr. **5**, 193 (1909).

[3]) *S. Loewe* bestimmte die Dampfdruckerniedrigung nach dem mikroskopischen Verfahren von *Barger* [Journ. Chem. Soc. **84**, 286 (1904); *Barger* u. *Ewins*, ebendort **87**, 1756 (1905)]; bei diesem vergleicht man das Wachsen oder Abnehmen eines Tropfens der Lösung neben dem einer Lösung bekannter Molkonzentration. Das Siedepunktsverfahren versagt aus dem gleichen Grunde wie bei den Seifenlösungen (vgl. S. 777). Über eine Verbesserung des *Bargerschen* Verfahrens siehe *Rast*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **54**, 1979 (1921).

[4]) *S. Loewe*, Biochem. Zeitschr. **42**, 150 (1912).

[5]) Loc. cit., S. 830.

so bildet sich im Chloroform eine dichte Emulsion des Walrats, in der die Teilchen zum Teil auch Submikronen waren. Diese Micellen hatten eine Zusammensetzung

Walrat
Seife
Wasser

.

Wiederum war diese Walratmilch imstande, Methylenblau reichlich zu adsorbieren, während die Lösung des reinen Walrats nur sehr wenig davon löste. Vielleicht ist die Gegenwart seifenähnlicher Zersetzungsprodukte auch beim Lezithin und Kephalin wichtig für die Entstehung ihrer kolloiden Lösungen in organischen Dispersionsmitteln. Mit dem Adsorptionsvermögen und dem Wassergehalt hängt es zusammen, daß, worauf *Porges* und *Neubauer*[1]) hinweisen, auch ätherische Lösungen von Lezithin alle möglichen Stoffe lösen können (Traubenzucker u. dgl.), die sich sonst in Äther nicht lösen. Hierher gehört auch die von *Haller*[2]) beschriebene Erscheinung, daß Farbstoffe, wie Fuchsin, Nilblau u. a., die sich in Xylol nicht lösen, es zu tun scheinen, wenn sie an höheren Fettsäuren adsorbiert sind; ultramikroskopisch ließen sich wiederum Micellen nachweisen.

Mit diesen Solen verwandt sind die Sole, die man in alkoholischen Mastixlösungen erzeugen kann, indem man etwas Wasser hinzufügt[3]). Sie verdienen planmäßig untersucht zu werden, namentlich der Übergang zu den wasserreichen Solen. Denn während die eben erwähnten alkoholischen Sole lyophiles Gepräge zu tragen scheinen, sind die Mastixhydrosole, die man durch Eingießen einer alkoholischen Mastixlösung in einen Überschuß von Wasser erhält, durchaus hydrophob. Umgekehrt scheint der Zusatz von Alkohol zu einem wäßrigen Gelatinesol diesem ein mehr lyophobes Gepräge zu verleihen[4]).

Die bisher erörterten Sole haben unverkennbar lyophiles Gepräge. Dagegen scheint ein Fall, daß ein in Wasser lyophil peptisierter Stoff ein mehr lyophobes Alkosol gibt, bei einer Beobachtung von *Brailsford Robertson*[5]) vorzuliegen: Wäscht man Salminsulfat — ein Protaminsalz — mit

---

[1]) Loc. cit., S. 901; dort auch besprochen *P. Mayer*, Biochem. Zeitschr. **4**, 545 (1907); *Bing*, Skand. Arch. f. Physiol. **9**, 336 (1899).

[2]) Kolloidzeitschr. **22**, 127 (1918).

[3]) *J. Friedländer*, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 432 u. folg. (1901); *Wo. Ostwald*, Kolloidzeitschr. **1**, 335 (1907).

[4]) *Scarpa*, Kolloidzeitschr. **15**, 8 (1914).

[5]) Journ. Phys. Chem. **16**, 385 (1912).

Alkohol aus, indem man es drei- oder viermal in diesem suspendiert, so bleibt es schließlich als ziemlich beständige Suspension peptisiert.

Daß viele Stoffe, die in Wasser hydrophil kolloid gelöst sind, wie Seifen, Saponine, Tannine, Farbstoffe u. a., in anderen Flüssigkeiten echte Lösungen geben, wurde schon früher (vgl. S. 767) erörtert.

Metallsole in geschmolzenen Salzen.

Eine bemerkenswerte Gruppe von Solen ist von *R. Lorenz* und seinen Mitarbeitern[1]) untersucht worden; er bezeichnet sie als Pyrosole.

Die Schmelzen einer Reihe von Metallsalzen trüben sich leicht unter Bedingungen, unter denen man fein verteiltes Metall als Ursache anzusehen gedrängt wird. Schmilzt man möglichst gereinigtes und getrocknetes $PbCl_2$ und erhitzt in der Schmelze metallisches Blei, so beobachtet man, wie aus den geschmolzenen Bleitropfen explosionsartig dunkle Wolken in die Schmelze hineingeschleudert werden und sie trüben. Daß es sich in diesen Wolken um fein verteiltes Metall handelt, wird durch folgenden Versuch wahrscheinlich:

Kadmium siedet bei 780°. Dieser Siedepunkt liegt zwischen dem Schmelzpunkt 570° und dem Siedepunkt 960° seines Chlorids; man kann also Kadmium unter geschmolzenem Kadmiumchlorid erhitzen und dabei den Siedepunkt des Metalls durchschreiten. Man findet nun eine ganz stetige Veränderung des Verhaltens. Schon unterhalb des Siedepunkts werden braune Nebel von Metall in die Schmelze ausgestoßen; diese Nebelbildung nimmt zu, je mehr man sich dem Siedepunkt nähert, und hat man ihn erreicht oder überschritten, so siedet das Metall durch die Schmelze hindurch und verdichtet sich außerhalb an kälteren Stellen des Gefäßes.

Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze sind offenbar an der Kathode die Bedingungen für diese Nebelbildung günstig. In der Tat hatten schon *Faraday* und *Bunsen* ein Trüberwerden und Reduzieren der Schmelze bei solchen Elektrolyten beschrieben. Nun wies *R. Lorenz* allerdings nach, daß bei Anwesenheit von Sauerstoff und von Wasser im Elektrolyten durch das Verbrennen des Metalls oder durch hydrolytische Reaktionen verschiedene andere Erscheinungen auftreten können, die gleichfalls zu einer Trübung führen. Aber er fand, daß auch bei Luftabschluß und in völlig wasserfreien Elektrolyten dennoch die beschriebene Vernebelung des Me-

[1]) Als zusammenfassende Darstellung siehe *R. Lorenz*, Kolloidzeitschr. **18**, 177 (1916); ferner *R. Lorenz*, Die Elektrolyse geschmolzener Salze. Halle 1905, II, S. 32 u. folg.; *R. Lorenz* u. *Kaufler*, Elektrochemie geschmolzener Salze. Leipzig 1909.

talls an der Kathode eintritt. Durch Reduktionsmittel wie *KCN* kann man gleichfalls eine Trübung in geschmolzenen Salzen hervorrufen.

Lorenz[1]) ist es noch nicht geglückt, die trüben Schmelzen selbst zu ultramikroskopieren, wohl aber die trüben Kristalle, zu denen sie erstarren. Dabei ergab sich folgendes: Man kann aus geschmolzenem $PbCl_2$, *AgCl* und *AgBr* optisch leere Kristalle erzielen. Dazu gehören aber besondere Vorsichtsmaßregeln: Man muß bei den Chloriden einen scharf getrockneten Strom von Chlor und Salzsäure durch die Schmelze leiten, beim Bromid Brom zur Einwirkung bringen, und dann rasch an der Luft erkalten lassen. Die grauen oder braunen Kristalle, die man dagegen aus den Pyrosolen gewinnt, sind nicht optisch leer, sondern zeigen reichlich Submikronen. Es ist danach kaum zu zweifeln, daß diese Submikronen auch in der Schmelze vorhanden waren.

Der Umstand, daß man rasch abkühlen muß, um optisch leere Kristalle zu erzeugen, während beim langsamen Abkühlen die Kristalle stets etwas trübe sind, spricht dafür, daß der Zustand völliger Reinheit nicht dem Gleichgewicht entspricht; es herrscht vielmehr eine gewisse Dissoziation, für $PbCl_2$ etwa nach der Gleichung

$$nPbCl_2 = (n-1)PbCl_2 + Pb + Cl_2$$

und das abgeschiedene Blei ist mit $PbCl_2$ in einer Micelle

$$\begin{matrix} Pb \\ (n-1)PbCl_2 \end{matrix}$$

enthalten.

Beim Thalliumchlorür stellt sich das Gleichgewicht so rasch und glatt ein, daß es gar nicht gelingt, optisch leere Kristalle zu erzeugen; möglicherweise wird hierbei ein Teil des Salzes zu $TlCl_3$ oxydiert nach der Gleichung

$$nTlCl = (n-3)TlCl + 2Tl + TlCl_3.$$

Weil anscheinend gut gekennzeichnete Gleichgewichte zwischen Micelle und intermicellarer Flüssigkeit bestehen, sind diese Sole hier zu den lyophilen gezählt worden; denn bei diesen dürfte eben die unmittelbare Wechselwirkung mit dem Dispersionsmittel für die Beständigkeit maßgebend sein. Dafür spricht namentlich noch folgender Umstand: Salze, wie *KCl*, die mit $PbCl_2$ Doppelsalze bilden, also seine Restvalenzen beschlagnahmen, zerstören das Pyrosol und flocken das Blei aus; es genügen dazu nicht etwa kleine *KCl*-Konzentrationen, wie bei der Koagulation in hydrophoben Solen, sondern es sind erhebliche Konzentrationen erforderlich,

[1]) *R. Lorenz* u. *Eitel*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **91**, 46, 57, 61 (1915).

wie beim Aussalzen, weil eben die Restvalenzen einer großen Zahl von Molekülen der Schmelze abgesättigt werden müssen. Umgekehrt verhindert auch *KCl* mit wachsender Konzentration die Nebelbildung bei der Einwirkung von geschmolzenem Blei auf die $PbCl_2$-Schmelze, und die abnehmende Verwandtschaft zwischen Schmelze und Metall äußert sich auch darin, daß die Grenzflächenspannung *Pb*-geschmolzenes $PbCl_2$ mit zunehmendem *KCl*-Gehalt ansteigt. Es ist dies ein gutes Beispiel für die immer wieder betonte Anschauung (vgl. S. 317): Zunehmendes Bestreben, die Restvalenzen abzusättigen, stärkere Adsorption und sinkende Grenzflächenspannung gehen einander parallel, ebenso sinkendes Bestreben, die Restvalenzen abzusättigen, geringe Adsorption und wachsende Grenzflächenspannung.

Besondere Aufmerksamkeit verdienen die trüben Schmelzen von *AgCl* und *AgBr*, die kolloid verteiltes Silber enthalten. *Lorenz*[1]) konnte zeigen, daß diese nichts anderes sind als jene Photochloride, die für die Theorie des latenten Bildes in der Photographie so wichtig sind (vgl. S. 1110).

II. Die Gele.

Man stößt auf erhebliche Schwierigkeiten, wenn man ein Gel eindeutig kennzeichnen will. Es bestand und besteht wohl eine gewisse Neigung, alles nicht gerade grob Kristallinische, das sich aus einem Sol in fester Form abscheidet, Gel zu nennen. Mit *Weißenberger*[2]) möchte ich dies nicht für zweckmäßig halten, sondern würde dafür den Ausdruck Koagel benutzen. Es sollen also solche flüssigkeitsarmen Flocken oder mikrokristallinen Pulver, wie sie sich meist aus Metall- oder Sulfidhydrosolen abscheiden, im Folgenden nicht als Gel bezeichnet werden. Sehr eng wollen umgekehrt Frl. *Laing* und *Mc Bain*[3]) den Begriff des Gels fassen. Sie fanden, daß sich die durchsichtigen Gallerten, zu denen Seifenlösungen gestehen können, in einer Reihe von Eigenschaften (Dampfdruck, Leitfähigkeit u. a.) nicht im geringsten von Seifensolen gleichen Gehalts und gleicher Temperatur unterscheiden, während die undurchsichtigen, Seifengerinnsel enthaltenden »Gele«, die aus den Solen oder durchsichtigen Gallerten entstehen können, sich in allen Eigenschaften durchaus von diesen unterscheiden. Sie möchten nur jene Gallerten, die von den Solen

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 277 (1900); *R. Lorenz* u. *Hiege*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **92**, 27 (1915).

[2]) Kolloidzeitschr. **25**, 230 (1919).

[3]) Journ. Chem. Soc. **117**, 1506 (1920).

allein durch ihre elastischen Eigenschaften verschieden sind, Gele nennen, nicht jene »Gele«, die das Seifengerinnsel enthalten. Man kann jetzt schon sagen, daß eine Reihe der eigentlichen Gele in diesen von Frl. *Laing* und *Mc Bain* eingegrenzten Begriff hineingehören würden, so die Gelatinegallerten, die Gallerten, die aus Eiweißsolen entstehen, und andere mehr; die bisherigen Erfahrungen erlauben bereits den Schluß, daß auch bei diesen Solen und Gelen fast alle Eigenschaften die gleichen sind, und sie sich wesentlich nur durch die elastischen Eigenschaften unterscheiden. Aber schon jetzt kann man sagen, daß andere völlig durchsichtige, amorphe Gallerten dann nicht zu den Gelen gezählt werden dürften; so z. B. die Gallerten, in die sich Al_2O_3- und CeO_2-Sole umwandeln können. Diese Umwandlung vollzieht sich nach den gleichen Gesetzen, nach denen aus einem Gold- oder CuO-Sol amorphe oder mikrokristallinische Pulver auskoagulieren. Man kann nicht wohl annehmen, daß die Al_2O_3- bzw. CeO_2-Gele den Solen, aus denen sie entstanden sind, völlig gleich sind. Auch bei dem Urbild eines Gels, dem der Kieselsäure, ist dies durchaus fraglich.

Im folgenden werde ich deshalb die Begriffe des Gels in etwas weiterem Sinne anwenden als Frl. *Laing* und *Mc Bain*, nämlich auf kolloiddisperse Gebilde, die aus einer festen und einer flüssigen Phase oder vielleicht auch aus zwei zähflüssigen Phasen bestehen, und die, obwohl sie sehr flüssigkeitsreich sein können, Form und Zusammenhalt, also elastische Eigenschaften haben. Ich werde auch Gebilde wie die quellbaren Kristalle vieler Eiweißstoffe oder Stärkekörner und Fasern mit hineinziehen, ebenso die gallertartigen Massen, wie sie unter Umständen bei chemischen Eingriffen auf kristallinische Silikate, Aluminate u. a. entstehen können. Es geschieht mit dem Bewußtsein, daß man unter den so in eine Gruppe zusammengefaßten Gebilden später vielleicht verschiedene Sonderfälle scharf wird unterscheiden müssen.

Wie gesagt, es sei vorausgesetzt, daß die Gele mehrphasig sind. Schon in dieser Hinsicht gehen die Meinungen auseinander. Es gibt Forscher, die sie als einphasig zu betrachten vorziehen[1]). Mir erscheint dies gekünstelt und unzweckmäßig. In vielen Fällen lehrt die ultramikroskopische Untersuchung, daß die Gele optisch heterogen sind. Und dort, wo dies nicht zutrifft, sind sie meist aus Solen entstanden, die sich in den verschiedensten Richtungen als heterogen erwiesen haben. Mag man auch zugestehen, der Begriff der Phase könne so gefaßt werden, daß auch grob heterogene Gebilde als einphasig angesehen werden können[2]), so halte

[1]) *Katz*, Kolloidchem. Beihefte **9**, 1 (1917).

[2]) Siehe *Büchner*, loc. cit., S. 494.

ich den Wert einer solchen gezwungenen Betrachtungsweise für gering. Man beobachtet doch in diesen Gebilden in ausgesprochenem Maße Adsorptionsvorgänge, Alterungserscheinungen u. a. m., Vorgänge, die sich auf Grund der Annahme mehrerer Phasen gut verstehen lassen. Und daß dann unter Umständen die einzelne Micelle als großes Molekül gelten muß, kommt mir durchaus nicht bedenklich vor. Bei großen Molekülen können eben lockere Bindungen durch Restvalenzen unter Aufrechterhalten des sonstigen Baues, also Adsorptionen, statthaben, wie an der Grenze zweier Phasen.

Die Mehrzahl der Forscher faßt die Gele nun auch als mehrphasig auf. Aber über die Art der Mehrphasigkeit ist man sich nicht einhellig klar. Bis vor wenigen Jahren war die auf den Arbeiten von *Bütschli*[1]) fußende Auffassung sehr allgemein, daß die Gele aus submikronischen Wänden von amorph-festen Stoffen oder zähen Flüssigkeiten beständen, die mikroskopische Flüssigkeitströpfchen umschlössen. Neuere ultramikroskopische Untersuchungen von *Zsigmondy* und seinen Mitarbeitern[2]) haben diese Wabentheorie der Gele nicht bestätigt. Sie kamen vielmehr zum Ergebnis, daß die von ihnen untersuchten Gele sozusagen ultramikroskopische Teige darstellen, also eine Fülle von Micellen, die durch submikronische oder amikronische Flüssigkeitshäute getrennt sind. Nach *Bütschli* ist die Flüssigkeit die disperse Phase, der amorph-feste Stoff Dispersionsmittel. Nach *Zsigmondy* dagegen ist, wie bei den Solen, der amorph-feste Stoff disperse Phase, die Flüssigkeit Dispersionsmittel, nur daß im Gegensatz zu den Solen die Flüssigkeit nicht an Menge weit überwiegt, sondern sie genügt nur, um mit feinen Häuten die Micellen voneinander zu trennen. Zum gleichen Ergebnis führen die erwähnten Versuche von Frl. *Laing* und *Mc Bain* an durchsichtigen Seifengallerten (vgl. S. 905). In diesen Fällen erscheinen mir die Ergebnisse so eindeutig, daß ich nicht an der Richtigkeit der geschilderten Auffassung zweifle. Eine Frage ist nur, ob man ein

[1]) Untersuchungen über mikroskopische Schäume und die Struktur des Protoplasmas. Leipzig 1892; Verhandl. d. naturhist. mediz. Ver. z. Heidelberg, N. F., **5**, 230, 360 (1894—95); Abhandl. d. Heidelb. Ges. d. Wiss. **40**, 1 (1896); Untersuchungen über Strukturen. Leipzig 1898; Untersuchungen über Mikrostrukturen des erstarrten Schwefels. Leipzig 1900; Verhandl. d. naturh.-med. Ver. z. Heidelberg, N. F., **6**, 287 (1900); Sitzungsber. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss. **33**, 215 (1903). Siehe eine Übersicht über *Bütschlis* Arbeiten in den Naturwissenschaften **8**, 567 (1920).

[2]) *Zsigmondy*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **71**, 356 (1911). *Bachmann*, ebendort **73**, 125 (1911), **79**, 202 (1912). *Zsigmondy*, Phys. Ztschr. **14**, 1098 (1913); siehe auch eine im *Zsigmondyschen* Laboratorium gemachte Beobachtung von *Menz* [Ztschr. physik. Chem. **66**, 137 (1909)].

Recht hat, sie auf alle Gele ohne weiteres auszudehnen, ob es nicht solche gibt, für die doch die Wabentheorie gilt. Mit dem Bewußtsein, daß diese Verallgemeinerung vielleicht nicht durchweg berechtigt ist, soll doch vorerst für alle Gele die *Zsigmondysche* Theorie angenommen werden.

Die allgemeinen Eigenschaften der Gele lassen sich schwer übersehen, ehe ihr Bau und ihr mit diesem zusammenhängendes Verhalten eingehender betrachtet worden ist. Es sollen deshalb die Ergebnisse der ultramikroskopischen Untersuchung der Gele, die Flüssigkeitsaufnahme und -abgabe und die Sol-Gel-Umwandlung vorher näher erörtert werden.

Das Verhalten der Gele unter dem Ultramikroskop.

Die Gele, deren Bau weitgehend aufgeklärt ist, sind namentlich die bekannten Gallerten der Gelatine und des Agars, zu denen die konzentrierten Sole dieser Stoffe erstarren, dann verschiedene Kieselsäuregele; einmal das künstlich in der bekannten Weise aus Natriumwasserglaslösung und Salzsäure hergestellte, das man sowohl vor wie nach dem Gelatinieren durch Dialyse reinigen kann, dann namentlich auch einige natürlich vorkommende Kieselsäuregele, das Mineral Hydrophan und der aus dem Pflanzenreich stammende Tabaschir. Dieser bildet sich aus einer in den Internodialhöhlen des Bambusrohrs (Bambusa arundinacea) vorkommenden, kieselsäurehaltigen Flüssigkeit, die beim Trocknen erst gallertig, dann schließlich fest wird. Es ist vielleicht zweckmäßig, die beim Eintrocknen entstehenden sehr flüssigkeitsarmen, aber in sich zusammenhängenden Gele als Xerogele zu bezeichnen. Solche Xerogele, wie die trockne Kieselsäuregallerte oder der Tabaschir, lassen sich auch leicht mit anderen Flüssigkeiten als Wasser (Alkohol, Benzol u. a.) durchtränken.

Bütschli[1]) untersuchte natürliche wie künstliche Kieselsäuregele unter dem Mikroskop. Das trockne, wie das völlig mit Flüssigkeit erfüllte Gel ist durchscheinend, unter dem Mikroskop optisch leer. Beim Tränken eines trockenen Kieselsäuregels wie beim Austrocknen eines getränkten Gels beobachtet man den sogenannten Umschlag: Das ursprünglich durchscheinende Gel wird undurchsichtig, ja kreideweiß, und erst beim völligen Durchtränken bzw. weitgehender Trockenheit wieder durchscheinend. Unter dem Mikroskop sieht man im Gebiete des Umschlags einen zarten wabigen Feinbau, der bei den flüchtigen Flüssigkeiten sehr veränderlich erscheint. *Bütschli* konnte ihn haltbar machen und dann photographieren, wenn er das Gel mit einem Gemisch einer schwer und einer leicht flüssigen Flüssigkeit tränkte, z. B. Zedernholzöl und Chloroform, und die flüchtigere

[1]) Verh. d. naturh. med. Ver. z. Heidelberg, N. F., **6**, 287 (1900).

verdampfen ließ. Er nahm an, daß der beobachtete Feinbau dem Gel selbst zuzuschreiben ist; es hätte dann Hohlräume von 1—1,5 μ Durchmesser, die im getränkten Zustand von der Flüssigkeit erfüllt wären, und Wabenwände, deren Wandstärke man im Mikroskop zu 0,2—0,3 μ schätzen würde. Da diese durch die schwerer flüchtige Flüssigkeit verdickt sind, nimmt *Bütschli* an, daß die Wandstärke in Wirklichkeit erheblich kleiner ist, also von etwa ultramikroskopischer Feinheit.

Diese Ergebnisse konnte *Zsigmondy*[1]) bei der ultramikroskopischen Untersuchung der Kieselsäuregele nicht bestätigen. Die trocknen wie die mit Flüssigkeit erfüllten Gele waren meist optisch leer; es ließen sich nur vereinzelt Submikronen erkennen. Beim Eintrocknen des Gels trat im Gebiet des Umschlages ein schwacher Tyndallkegel auf, als solcher durch seinen Polarisationszustand unverkennbar, der beim weiteren Eintrocknen immer stärker wurde. Man sieht dann allmählich eine Fülle dicht gedrängter, zum Teil recht lichtstarker Submikronen; diese verblassen beim weiteren Eintrocknen wiederum zu einem Tyndallkegel, bis beim trocknen Gel das Gesichtsfeld optisch leer ist. Der Bau ist demnach weit feiner, als ihn *Bütschli* angenommen hat; *Zsigmondy* betont mit Recht, daß bei mit Luft erfüllten Hohlräumen von 1—1,5 μ Durchmesser das trockene Gel unter dem Ultramikroskop eine starke Aufhellung infolge solch großer Heterogenitäten zeigen müßte. Bei gewöhnlicher Beleuchtung müßte es weiß, undurchsichtig, nicht durchscheinend sein. Das Auftreten des stärkeren Tyndallkegels und der Fülle von Submikronen beim Umschlag entspricht fraglos dem von *Bütschli* schon mikroskopisch erkannten »Wabenbau«. Aber er kommt offenbar nicht dem Gel als solchem zu, sondern beim Verdampfen der Flüssigkeit während des Eintrocknens bildet sich eine Fülle feinster Gasbläschen, die nicht etwa einzelne Hohlräume, sondern ein größeres zusammenhängendes Netz ultramikroskopischer Kanälchen erfüllen. Der Unterschied im Brechungskoeffizienten zwischen dem mit Gas gefüllten Gelraum und dem noch mit Flüssigkeit erfüllten ist so groß, daß sich dieser feine Schaum mikroskopisch wie ultramikroskopisch in der beschriebenen Weise geltend macht. Fig. 124 gibt ein Bild dieses Zustandes und gleichzeitig eine Vorstellung, wie sich der vorübergehend beim Eintrocknen auftretende Schaum von Gasbläschen über den eigentlichen Feinbau des Gels überlagert[2]).

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **71**, 356 (1911); *Bachmann*, ebendort **73**, 163 u. folg. (1911).

[2]) Weiteres über die Deutung der *Bütschlischen* Strukturen siehe *Bachmann*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 125 (1911).

Diese Auffassung des Gelbaus wurde durch Versuche von *Bachmann*[1]) erhärtet. Er verfolgte ultramikroskopisch das Gelatinieren von Kieselsäure-, Gelatine- und Agarsolen. Der Vorgang verlief bei einer etwa 1%igen Gelatinelösung in folgenden Stufen: Das ursprüngliche Sol zeigte nur einen Tyndallkegel. Dann trat in ihm ein starkes Flimmern auf; dies löste sich schließlich in ein Gewimmel von Submikronen auf, die lebhafte translatorische Bewegungen ausführten. Je größer ihre Zahl wurde, um so zäher wurde die Flüssigkeit, was sich darin äußerte, daß gröbere Staubteilchen statt einer translatorischen Bewegung zunächst eine schwingende, dann gar keine erkennbare mehr ausführten. Auch bei den

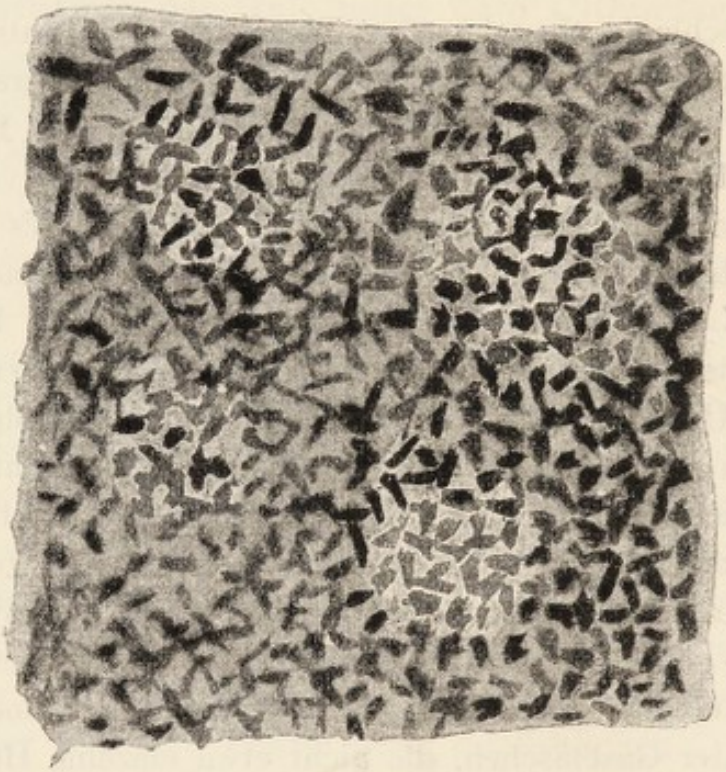


Fig. 124.

Submikronen selbst geht die translatorische in eine schwingende und schließlich nicht mehr erkennbare über, ein Zeichen, daß das Sol zum Gel erstarrt. Bei dieser Konzentration erstarrte das Sol nicht gleichförmig zu einem Gel, sondern es sonderten sich größere Gelflocken ab, die trotz ihrer Größe regelrechtes Tyndallicht aussandten, weil sie eben aus Sub- und Amikronen zusammengesetzt waren. Bemerkenswert ist, daß die Gele, die sich aus konzentrierteren Lösungen (über 2%) bilden, unter dem Ultramikroskop viel weniger oder gar nicht mehr auflösbar sind; nur die Polarisation des ausgesandten Tyndallichts verrät die Heterogenität.

[1]) Loc. cit., S. 907.

Diesem ultramikroskopischen Verhalten entspricht es, daß die verdünnten Gele trüber aussehen, als die konzentrierteren.

Völlig ähnlich verhielten sich Agar- und Kieselsäuregele. *Bachmann*[1]) betont, daß »diese Übereinstimmung so auffällig ist, daß es fast unmöglich ist, durch ultramikroskopische Prüfung zu entscheiden, ob eine flüssige[2]) Kieselsäure- oder Gelatinegallerte vorliegt. Gleich konzentrierte Kieselsäure- und Gelatinegallerte (Gehalt zwischen 1—3%) lassen sich ultramikroskopisch nach einiger Übung dadurch unterscheiden, daß die Kieselsäuregallerte deutlicher differenziert erscheint«. Es wird dies besonders hervorgehoben, weil Kieselsäure- und Gelatinegel als die vorbildlichen Gegensätze eines unelastischen und elastischen Gels gelten dürfen (vgl. S. 911, unten).

Aus diesen Versuchen *Bachmanns* folgt vor allem auch der körnige Bau der Gele: Keine Wabenwände, die ultramikroskopische Flüssigkeitströpfchen umgeben, sondern eine Fülle von Amikronen oder Submikronen, die in der Flüssigkeit als Dispersionsmittel verteilt sind. Zugunsten dieser Auffassung spricht auch namentlich der Umstand, daß sich die Gele verhältnismäßig rasch im Laufe von Minuten von Flüssigkeiten durchtränken lassen. Bei einem Gebilde wie dem Xerogel der Kieselsäure hätte man doch mit viel längeren Zeiten gerechnet, bis eine Flüssigkeit wie Benzol die zahlreichen Kieselsäureschichten eines wabigen Baues durchdrungen hätte.

Der von *Zsigmondy* und *Bachmann* geführte Nachweis eines körnigen Feinbaues der Gele ist übrigens nichts anderes als eine Bestätigung der *Nägelischen*[3]) Micellartheorie der Gele. Auch diese nahm an, daß feste Micellen von äußerst feinen Flüssigkeitshäutchen getrennt seien.

Flüssigkeitsaufnahme und -abgabe bei nichtelastischen Gelen.

Man unterscheidet, wie gesagt, bei den Gelen zweckmäßig nichtelastische und elastische. Als Urbild des nichtelastischen kann das Kieselsäuregel gelten. Frisch aus dem Sol entstanden, hat es ein Volumen, das beim Eintrocknen abnimmt; aber die Abnahme erreicht bald eine Grenze, von der ab Luft an Stelle der Flüssigkeit die Hohlräume des Gels erfüllt. Es tritt der schon erwähnte Umschlag ein. Dies Volum bleibt praktisch erhalten, bis das Gel völlig ausgetrocknet ist. Nimmt es dann von neuem Flüssigkeit auf, so füllen sich nur die Hohlräume an, ohne daß

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 158—159 (1911).

[2]) Soll heißen »mit Flüssigkeit durchtränkte«.

[3]) Theorie der Gärung. München 1879. S. 121 u. folg.

das Volum des Gels vergrößert wird. Von anderen Gelen gehören namentlich das der Zinnsäure und anderer Metalloxyde zu dieser Gruppe.

Das Gegenstück hierzu ist das Gelatinegel. Beim Eintrocknen nimmt das Volum ständig ab, bis man schließlich die hornartige trockne Gelatineplatte hat. Wenn diese dann von neuem Flüssigkeit aufnimmt, so vergrößert sich ihr Volum stark und kann einen Wert erreichen, der sich nicht allzusehr von dem unmittelbar nach dem Ausscheiden aus dem Sol entstandenen unterscheidet. Das Gel quillt. Man kann die beiden Gelarten demnach auch als nichtquellbare und quellbare unterscheiden.

Es soll zunächst die Flüssigkeitsaufnahme und -abgabe bei nichtelastischen Gelen erörtert werden, nicht weil sie grundsätzlich besonders einfach ist, im Gegenteil dürfte sie bei einigen elastischen Gelen weniger von Nebenumständen, Hysteresiserscheinungen u. dgl., gestört sein. Aber aus dem Verhalten der nichtelastischen Gele lassen sich Schlüsse auf die Größe der Hohlräume in Gelen ziehen, so daß sie in quantitativer Weise die Ergebnisse des vorangehenden Abschnitts ergänzen. Man verfolgt die Flüssigkeitsaufnahme und -abgabe von Gelen an dem Dampfdruck, den das Gel bei verschiedenen Flüssigkeitsgehalten hat. Schon *van Bemmelen*[1]) führte ausgedehnte und sorgfältige Untersuchungen dieser Art namentlich an Kieselsäuregelen und Wasser aus, die *Zsigmondy* und seine Mitarbeiter[2]) an diesen und anderen Gelen und mit anderen Flüssigkeiten ergänzt haben. *Van Bemmelen* arbeitete mit Exsikkatoren, in denen sich das Gel über Schwefelsäure-Wassermischungen verschiedener Konzentration befand. Die Gleichgewichte stellen sich sehr langsam, oft erst in Monaten, ein. *Zsigmondy* verkürzte die Einstellungszeit merklich und vermied den Einfluß der Luft, indem er die Versuche im Vakuum in möglichst verkleinerten Gefäßen anstellte. Da die Dampfdruckisotherme ein Hauptmerkmal ist, mit dem man ein Gel kennzeichnet, sei diese Versuchsanordnung in ihrer einfachsten Gestalt besprochen. In *A* (vgl. Fig. 125) befindet sich die Flüssigkeit, die ihren Dampfdruck dem Raume aufprägt.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 466 (1894) (Kupferoxyd); **13**, 233 (1897); **18**, 14, 98 (1898); **30**, 265 (1902) (Kieselsäure; diese Arbeiten sind vor allem wichtig); gemeinsam mit *Klobbie*, Journ. f. prakt. Chemie **46**, 497 (1892) (Eisenoxyd); Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 125 (1906) (Zirkonsäure); Rec. d. Trav. chim. d. Pays-Bas **7**, 37 (1888) (Kieselsäure, Zinnsäure, Aluminium-, Eisen- und Chromoxyd).

[2]) *Zsigmondy*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **71**, 356 (1911); Physik. Zeitschr. **14**, 1098 (1913); *Zsigmondy*, *Bachmann* u. Frl. *Stevenson*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **75**, 189 (1912); *Bachmann*, ebendort **79**, 202 (1912); *J. S. Anderson*, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 191 (1914).

Für Wasser benutzt man Lösungen von Schwefelsäure in Wasser, für Alkohol solche von Alkohol in Glyzerin, für Benzol solche von Benzol in Paraffinöl. *B* ist das Manometer, *D* das Gefäß, in dem sich das Gel befindet, und das von Zeit zu Zeit abgenommen wird, um sein Gewicht und dadurch die vom Gel aufgenommene Flüssigkeitsmenge festzustellen. Durch *H* wird evakuiert, und zwar ist noch ein Chlorkalziumturm dazwischen geschaltet.

Ein Gel, das sich frisch aus einer mit Salzsäure versetzten Wasserglaslösung ausgeschieden hat, enthält zunächst so locker gebundenes Wasser, daß sein Dampfdruck von dem des reinen Wassers nicht zu unterscheiden ist; auch die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers aus dem Gel ist demgemäß der des reinen Wassers praktisch gleich. Dies bleibt so, bis etwa 100 Millimol Wasser auf 1 g SiO_2 kommen. In diesem Gebiet ist das Gel sehr wasserreich, die Flüssigkeit läßt sich durch den leisesten Druck abpressen. Bei weiterem Entwässern beginnt der Dampfdruck zu sinken. Nach der *Zsigmondyschen* Theorie der Gele[1]) erklärt sich dies dadurch, daß das Wasser aus den Kapillaren des Gels zu verdampfen anfängt; in diesen ist die Flüssigkeit von konkaven Menisken begrenzt, die entsprechend der Feinheit der Kapillarenräume sehr kleine Krümmungsradien haben, und von solchen konkaven Menisken verdampft — wie bekannt (vgl. S. 63) — die Flüssigkeit mit einem kleineren Dampfdruck als von einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche. Wären die Micellen des Gels schon so weit erstarrt, daß sie sich nicht mehr änderten, so würden die Durchmesser der Kapillarräume konstant und der Dampfdruck würde um einen konstanten oder nur wenig veränderlichen Betrag niedriger sein, als der Sättigungsdampfdruck. Dies ist aber nicht der Fall, sondern der Druck nimmt zunächst ziemlich merklich ab entsprechend der Strecke *AO* (vgl. Fig. 126), weil die Micellen noch so wasserreich sind, daß auch sie beim Entwässern Flüssigkeit abgeben und das Gesamtvolumen des Gels noch abnimmt; dadurch verkleinert sich auch der Durchmesser der Kapillaren.

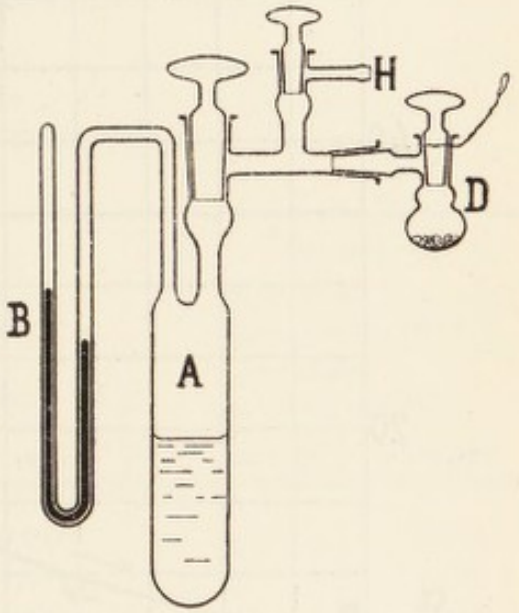


Fig. 125.

[1]) *Zsigmondy*, loc. cit., S. 907.

Im Punkte O — etwa bei 31 Millimol H_2O auf 1 g SiO_2 — beginnt der Umschlag des Gels, d. h. die Micellen sind so wasserarm und starr geworden, daß sie einer weiteren Flüssigkeitsabnahme nicht mehr folgen; das Kapillarvolumen bleibt konstant, es treten Luft- bzw. Gasblasen auf. Jetzt sollte der Kapillarendurchmesser und damit der Dampfdruck so gut wie konstant bleiben, solange Flüssigkeit aus den Kapillaren verdampft, vorausgesetzt, daß die Kapillaren nahezu gleiche Durchmesser haben. Dies war bei den Messungen von *van Bemmelen* weitgehend erfüllt. Das Stück OO_1 der Kurve, das Gebiet des Umschlags, fiel senkrecht ab. In

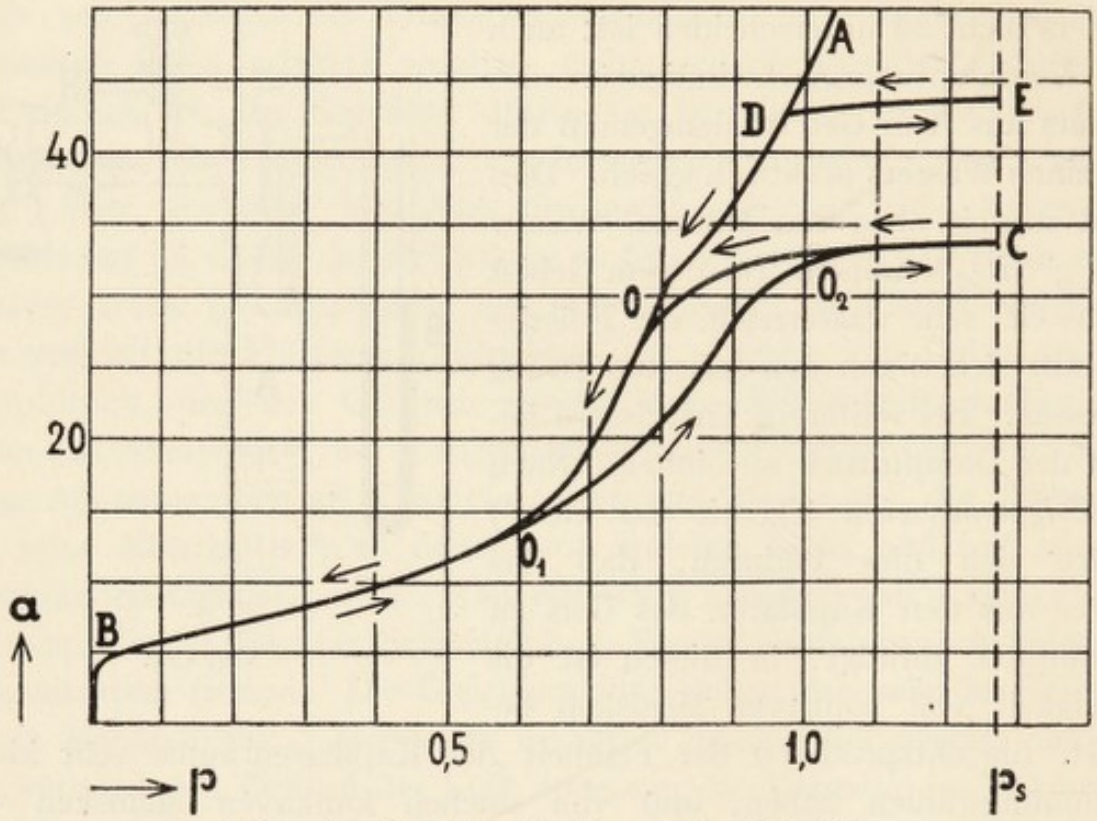


Fig. 126. Dampfdruckisotherme des SiO_2-Gels.

dem in Fig. 126 berücksichtigten Versuche von *Anderson*[1]) war dies nicht der Fall. Das Stück OO_1 hat eine gewisse Neigung; wahrscheinlich haben die Kapillaren nicht streng gleiche Durchmesser, und bei O verdampft das Wasser aus den weitesten, bei O_1 aus den engsten.

Aus dem Unterschied zwischen dem Dampfdruck p_ω dieses Punktes O (bzw. O_1) und dem Sättigungsdampfdruck p_s bei der betreffenden Temperatur läßt sich

$$r = \frac{2\sigma\varrho_d}{p_s\varrho_{fl}\ln\frac{p_s}{p_\omega}} \qquad (1)$$

[1]) Loc. cit., S. 912.

der Krümmungsradius des Meniskus und damit der Radius der Kapillaren berechnen; beide Größen fallen zusammen, vorausgesetzt, daß die Dicke der Adsorptionsschicht keinen zu großen Bruchteil des Kapillarendurchmessers ausmacht. Gleichung (1) ergibt sich aus Gleichung (2), S. 62, wenn man berücksichtigt, daß hier $p_\omega < p_s$ ist, weil man einen konkaven Meniskus vor sich hat, und wenn man für $\frac{RT}{M}$ den Ausdruck $\frac{p_s}{\varrho_d}$ einsetzt. Der Wert des Dampfdrucks im Umschlagsgebiet ist für das Bestimmen der Kapillarradien in Gelen so wichtig, daß in Tabelle 169 die von *Anderson* zu verschiedenen Werten von p_ω nach der Formel (1) berechneten r-Werte für Wasser, Alkohol und Benzol mitgeteilt werden mögen.

Tabelle 169.
Dampfdruck und Kapillarenradius.
$t = 15°$.

Wasser		Alkohol		Benzol	
$\sigma = 73{,}26$		$\sigma = 23{,}09$		$\sigma = 29{,}51$	
$\varrho_d = 1{,}274 \cdot 10^{-5}$		$\varrho_d = 8{,}362 \cdot 10^{-5}$		$\varrho_d = 2{,}609 \cdot 10^{-4}$	
$\varrho_{fl} = 0{,}99913$		$\varrho_{fl} = 0{,}797$		$\varrho_{fl} = 0{,}884$	
$p_s = 1{,}27$ cm Hg		$p_s = 3{,}26$ cm Hg		$p_s = 6{,}9$ cm Hg	
p_ω (cm Hg)	r (in $\mu\mu$)	p_ω (cm Hg)	r (in $\mu\mu$)	p_ω (cm Hg)	r (in $\mu\mu$)
0,4	0,954	1,0	0,942	0,6	0,944
0,5	1,182	1,2	1,114	1,0	1,213
0,55	1,317	1,3	1,212	1,2	1,351
0,6	1,470	1,4	1,317	1,4	1,494
0,65	1,646	1,5	1,435	1,6	1,645
0,7	1,850	1,6	1,564	1,8	1,806
0,75	2,093	1,7	1,710	2,0	1,979
0,8	2,385	1,8	1,875	2,2	2,167
0,85	2,746	1,9	2,064	2,4	2,373
0,9	3,200	2,0	2,279	2,6	2,601
0,95	3,796	2,1	2,532	2,8	2,854
1,0	4,613	2,2	2,832	3,0	3,137
1,05	4,795	2,4	3,636	3,2	3,457
1,1	7,672	2,6	4,925	3,6	4,257
1,15	11,11	2,8	7,328	4,0	5,364
1,2	19,46	3,0	13,40	4,8	9,736
1,25	69,39	3,2	59,70	5,6	31,49

Da im gewählten Beispiel des Kieselsäuregels der Dampfdruck p_ω für O 0,84 cm Hg betrug (für O_1 0,57 cm Hg), der Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur von 15° einen Wert von 1,27 cm Hg hat, so ergibt sich nach Tab. 169 für die weitesten Kapillaren ein Radius $r = 2{,}746$ $\mu\mu$, für

die engsten $r = 1{,}376\ \mu\mu$. Sie sind also in der Tat von amikronischer Größe wie es das ultramikroskopische Bild verlangte (vgl. S. 909). Auf dem Kurvenstück von O_1 — dem 14 Millimol H_2O auf 1 g SiO_2 entsprechen — bis B ist das Gel wiederum durchsichtig und trocken. Hier hat man wohl eine reine Adsorption des Wassers durch die Kieselsäure vor sich. Daß die Kurve nicht im Nullpunkt endet, sondern in B, bedeutet, daß ein Rest des Wassers (etwa 3 Millimol auf 1 g SiO_2) unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht zu entfernen ist, d. h. nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst durch Erhitzen. Vielleicht ist dies Wasser chemisch gebunden, oder die adsorbierte Menge nimmt erst bei sehr viel kleineren Drucken stark ab; im letzteren Fall entspräche die Kurve vom Nullpunkt über B nach O_1 ganz der Kurve der Adsorption von Wasser durch benetzbare Adsorbentien, wie sie in Fig. 31 dargestellt ist.

Daß es sich bei diesem Kurvenstück um eine Adsorption handelt, wird auch dadurch bestätigt, daß die Aufnahme und Abgabe der Flüssigkeit ganz umkehrbar erfolgt. Vom Punkt O_1 an ist dies nicht mehr der Fall. Dem gleichen Dampfdruck entspricht bei der Wässerung eine kleinere aufgenommene Flüssigkeitsmenge als bei der Entwässerung. Dies beruht nach *Zsigmondy* wahrscheinlich darauf, daß die trocken gewordenen Kapillarwände schlechter benetzbar sind, als es bei der Entwässerung der Fall war. Der Meniskus der Flüssigkeit in ihnen ist deshalb weniger konkav, der Krümmungsradius größer, der Dampfdruck also bei der gleichen aufgenommenen Menge größer. Die Füllung der kapillaren Räume ist dementsprechend in einem bei höherem Dampfdruck gelegenen Punkte O_2 beendet. Im Einklang mit der Auffassung, daß es sich bei dieser Hysteresiserscheinung um eine Frage der Benetzbarkeit handelt, steht die Tatsache, daß der Betrag an Hysteresis, d. h. die von dem Kurvenzug OO_1O_2 umschlossene Fläche größer wird, wenn man nicht mit *Zsigmondy* im Vakuum, sondern mit *van Bemmelen* bei Gegenwart von Luft arbeitet. Das Verdrängen und Weglösen der an den Kapillarenwänden befindlichen Luft macht die Bedingungen für die Benetzung noch ungünstiger, den Krümmungsradius des Meniskus noch größer.

Von O_2 an wird auf der Strecke O_2C nach geringer weiterer Wasseraufnahme der Sättigungsdampfdruck bald erreicht. Man gelangt nicht mehr in die Kurve OA zurück. Das Gel ist unelastisch und nimmt nicht wieder den stark gequollenen wasserreichen Zustand an, der auf diesem Kurvenstück herrscht. Entwässert man von neuem, so wird zunächst die Kurve CO_2 durchlaufen, die, bald sich krümmend, in die Kurve OO_1 einmündet. Unterbricht man die Entwässerung an einer Stelle durch eine erneute Wässerung, so erhält man, wie leicht verständlich, Kurvenstücke,

die zwischen den Hauptkurvenzügen liegen. Die Strecke AO wird nie umkehrbar durchlaufen; unterbricht man das Trocknen bei einem Zustand D und wässert von neuem, so bewegt man sich auf einer Strecke DE, die dem Stück O_2C entspricht: Die Kapillarenräume nehmen ihr altes Volumen nicht wieder ein. Hält man anderseits das Gel längere Zeit bei dem Dampfdruck des Punktes D, so bleibt die aufgenommene Wassermenge nicht konstant, sondern nimmt stänidg ab; die Gelwände verlieren ihr Wasseraufnahmevermögen. Die Veränderung, die die Kieselsäure hierbei erleidet, ist wahrscheinlich nur die Fortsetzung jener Veränderungen, die sich von vornherein, auch bei der Bildung der kolloiden Kieselsäure im Sol, in der Abnahme der Dialysierbarkeit äußert (vgl. S. 859).

Zugunsten dieser Theorie *Zsigmondys* über die Flüssigkeitsaufnahme und -abgabe des Kieselsäuregels spricht die Tatsache, daß man mit anderen Flüssigkeiten, wie Alkohol und Benzol, genau die gleichen Erscheinungen erhält und an den Punkten O und O_1 des beginnenden und endenden Umschlages die gleichen Werte für die Kapillaren berechnet wie für Wasser. In der nachfolgenden Tabelle finden sich die so ermittelten Werte nach Messungen von *Anderson*[1]).

Tabelle 170.

Kapillarenradius eines Kieselsäuregels, auf Grund der Füllung mit verschiedenen Flüssigkeiten berechnet.

$t = 15°$.

Flüssigkeit	p_ω (cm Hg)	r (in $\mu\mu$)
Berechnung für den oberen Umschlagspunkt O		
Wasser . . .	0,84	2,746
Alkohol . .	2,12	2,587
Benzol . . .	2,9	2,990
Berechnung für den unteren Umschlagspunkt O_1		
Wasser . . .	0,57	1,376
Alkohol . .	1,3	1,212
Benzol . . .	1,2	1,351

Die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme ist auch in gutem Einklang mit der Theorie. Die erste Flüssigkeitsmenge bis zum Punkte O_1 wird schnell aufgenommen: dies entspricht der raschen Adsorptionsgeschwindigkeit (vgl. S. 146). Wächst die aufgenommene Menge, so daß sie zwischen O_1 und O_2 liegt, so erfolgt die Aufnahme weit langsamer, aber

[1]) Loc. cit., S. 912.

recht gleichmäßig mit fast konstanter Geschwindigkeit: Das Füllen der Kapillaren geht unter gleichförmigen Bedingungen vor sich. Das Gleichgewicht in der Nähe des Sättigungsdrucks wird schließlich sehr langsam asymptotisch erreicht: man hat es mit einer Sorption in den Micellen des Gels zu tun.

Es wurde schon bemerkt, daß, wenn der Umschlag beim Austrocknen eintritt, das Gel sich meist im Innern zu trüben beginnt. Es entstehen dort, und nicht an der Außenfläche, wo das Verdampfen vor sich geht, die feinen Luft- oder Gasblasen. Dies erscheint zunächst überraschend, wird aber einleuchtend, wenn man bedenkt, daß bei Kapillaren von 2,5 bis 4 $\mu\mu$ Radius das Wasser eine kapillare Steighöhe von 5—10 km erreicht. Die innen befindliche Flüssigkeit steht demgemäß unter einem starken Zug. Außen verdampfende Flüssigkeit wird sofort von solcher aus dem Innern ersetzt, und dort zerreißt, wie bei den früher erörterten Versuchen (vgl. S. 14), die Flüssigkeit an der Stelle geringsten Widerstandes; also namentlich dort, wo schon Luft oder Gas vorhanden ist. Die Theorie *Zsigmondys* setzt durchweg voraus, daß die Adsorptionsschicht meist erheblich dünner ist als die doch schon sehr feinen Kapillaren; sie ist eher im Einklang mit der Auffassung *Langmuirs* (vgl. S. 175) als mit der *Polanyis* (vgl. S. 167).

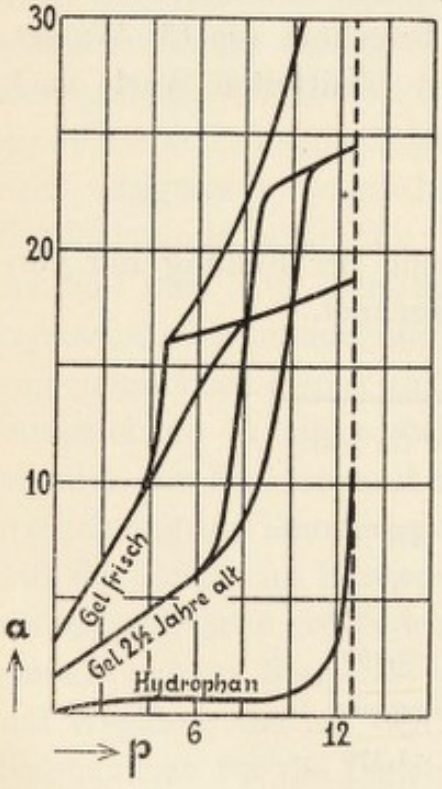


Fig. 127. Dampfdruckisothermen von SiO_2-Gelen verschiedenen Alters.

Beim Altern des Gels werden die Micellen und die Kapillarenzwischenräume immer gröber, es nähert sich infolgedessen der Dampfdruck des Umschlagsgebietes OO_1 immer mehr dem Sättigungsdampfdruck, und steigt der Radius der Kapillarenräume über etwa 20—30 $\mu\mu$, so ist der Dampfdruck des Umschlagsgebiets praktisch nicht mehr vom Sättigungsdruck zu unterscheiden, und man hat eine Dampfdruckkurve, wie sie in Fig. 31 als Adsorptionsisotherme für benetzbare Adsorbentien wiedergegeben ist. In Fig. 127 sind die Dampfdruckkurven für Kieselsäuregele verschiedenen Alters dargestellt. Als Grenzkurve eines stark gealterten Gels mit groben Zwischenräumen ist die des Minerals Hydrophan eingetragen; bei diesem übersteigt also der Radius der Kapillaren die Grenze, bei der sich die Kapillaren unter einem meßbaren niedrigeren Druck als dem der Sättigung füllen.

Ein Erhitzen des Kieselsäuregels wirkt nicht genau so wie das natürliche Altern[1]). Anscheinend spielt dabei der Elektrolytgehalt eine Rolle, da salzfreie Gele in der Hitze weit weniger sintern als salzhaltige. Der Umschlagspunkt verschiebt sich beim Entwässern des erhitzten Gels nicht erheblich gegen den beim unerhitzten beobachteten. Aber das gesamte Gebiet der Hysteresis ist viel kleiner. Anscheinend ist der Durchmesser der noch vorhandenen Kapillaren merklich der gleiche geblieben. Das Gesamtvolum der Kapillarenhohlräume ist aber kleiner, weil wohl viele Kapillaren völlig zusammengefallen sind und dem Dampf dadurch der Zutritt zu vielen Stellen des Gels verwehrt ist.

Ähnliche Dampfdruckisothermen hat *van Bemmelen*[2]) außer für Kieselsäuregele auch für die Gele des Kupfers und Eisenoxyds aufgenommen. Auch das Verhalten der Kokosnußkohle ließ sich dieser Auffassung einfügen. *Bachmann*[3]) fand bei ihr zwei Hysteresisgebiete, als wären zwei Arten kapillarer Hohlräume vorhanden: gröbere von 10—40 $\mu\mu$ Durchmesser, feinere von etwa 5—6 $\mu\mu$ Durchmesser. Bei dieser Kohle war noch folgendes auffallend: Ging man von der geglühten wasserfreien Kohle aus, wässerte und entwässerte, so gelangte man beim Entwässern über Schwefelsäure nicht zum Zustand völliger Trockenheit zurück. Es blieben 8% Wasser fest gebunden, wahrscheinlich in den Micellen gelöst. Permutit hat nach *Bachmann*[4]) gröbere Kapillaren, ähnlich wie Hydrophan.

Was die nichtelastischen Gele auszeichnet und auch ihre technische Anwendung bedingt, ist der Umstand, daß sie beliebige Flüssigkeiten aufsaugen und daß die im Kapillarengerüst verteilten Flüssigkeiten mit viel geringerer Gefahr gehandhabt werden können. Ist die Flüssigkeit z. B. explosiv, so kann sich eine örtliche Zersetzung weit schwerer durch adiabatische Erhitzung zur Explosion steigern, weil die ausgedehnten und an jeder Stelle vorhandenen Wände der Micellen viel Wärme aufnehmen und daher stark abkühlend wirken. Ein anderer Vorteil bei den in Gelen aufgesaugten Flüssigkeiten besteht darin, daß durch die Adsorption und durch die Dampfdruckverminderung in Kapillarräumen der Dampfdruck stark riechender oder ätzender Flüssigkeiten verringert ist und sie so bequemer zu verwenden sind. Beispiele für diese Verwendung unelastischer Gele sind

---

[1]) *Zsigmondy*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **71**, 372 (1911).
[2]) Loc. cit., S. 912.
[3]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **100**, 32 u. folg. (1917).
[4]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **100**, 38 u. folg. (1917).

der Dynamit und das für Desinfektionszwecke gebrauchte feste Brom[1]); als unelastisches Gel dient die Kieselgur, Nitroglyzerin bzw. Brom sind die aufgesaugten Flüssigkeiten.

Flüssigkeitsaufnahme und -abgabe bei elastischen Gelen.

Bei den elastischen Gelen vollzieht sich die Flüssigkeitsabgabe und -aufnahme recht anders. Es tritt beim Eintrocknen kein Umschlag ein. Das Gel bleibt wesentlich unverändert in seinem Aussehen, also durchsichtig, wenn es ursprünglich durchsichtig war, und nimmt gleichförmig in seinem Volumen ab, bis es etwa, wie bei der Gelatine, zu einer hornartigen Platte eingetrocknet ist. Ebenso vollzieht sich die Flüssigkeitsaufnahme unter ständiger Volumzunahme, ohne daß ein Umschlag eintritt. Die Flüssigkeitsaufnahme bei elastischen Gelen, die also unter Volumvergrößerung erfolgt, soll als Quellung bezeichnet werden. Von manchen Forschern wird die Flüssigkeitsaufnahme der Gele überhaupt Quellung genannt, also auch die bei den nichtelastischen Gelen. Besteht hiergegen auch kein grundsätzliches Bedenken, so scheint mir doch mit dem Begriff der Quellung der einer Volumzunahme so eng verknüpft, daß ich den Begriff im alten anschaulichen Sinne zu gebrauchen vorziehe. Die Flüssigkeitsabgabe bei elastischen Gelen ist eine Entquellung.

Der Endzustand, dem die Gele bei der Quellung zustreben, hängt von der Natur des Gels und der Flüssigkeit ab. In manchen Flüssigkeiten sind manche Gele nur begrenzt quellbar. Es wird eine bestimmte, große Menge Flüssigkeit vom Gel aufgenommen, während nur eine kleine oder nicht nachweisbare Menge des Gels in der Flüssigkeit peptisiert wird. Begrenzt quellbar sind z. B. Agar, viele Eiweißstoffe, wie Globuline, Fibrin u. a., in reinem Wasser, Kautschuk in organischen Flüssigkeiten, wie Benzol, Chloroform u. a. m. Meist zählt man auch die Gelatine Wasser gegenüber zu den begrenzt quellbaren Stoffen, nach *Arisz*[2]) ist es fraglich, ob mit Recht. Schon bei 30° wird sie in reinem Wasser völlig peptisiert und bei niedrigeren Temperaturen wird anscheinend kein wirklicher Gleichgewichtszustand erreicht, sondern die Wasseraufnahme geht, wenn auch sehr langsam, immer weiter; unter 10° ist sie allerdings schließlich praktisch unmerklich. Vielleicht ist die Neigung, peptisiert zu werden, noch nicht so ausgeprägt, daß sie das Bestreben, einen begrenzten Quellungszustand zu erreichen, völlig verdeckt. Andere Gele sind dagegen in Flüssigkeiten unbegrenzt

---

[1]) *Marcus*, Verh. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1911, II, Zweite Hälfte, S. 465 bis 466.

[2]) Kolloidchem. Beihefte **7**, 48 u. folg. (1915).

quellbar; sie quellen bei dem Eindringen der Flüssigkeit auf, werden aber schließlich vollständig peptisiert, wie dies in den Fällen der Albumine, des Gummi arabicum, der Peptone u. a. m. schon erwähnt worden ist. Man kann nicht schlechtweg ohne Rücksicht auf das Dispersionsmittel sagen, ein Gel sei begrenzt quellbar, ein anderes nicht. Die Gelatine kann z. B. in reinem Wasser bei niedriger Temperatur als begrenzt quellbar angesehen werden; sie wird aber von einer etwas konzentrierteren, wäßrigen Rhodankaliumlösung (1—2-molar) völlig peptisiert, ist in ihr also unbegrenzt quellbar.

Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen elastischen und nichtelastischen Gelen besteht in folgendem: Die nichtelastischen Gele nehmen jede beliebige Flüssigkeit auf, vorausgesetzt, daß sie das Gel benetzt; man konnte deshalb bei Kieselsäuregelen die Dampfdruckisotherme für so verschiedene Flüssigkeiten wie Wasser, Alkohol und Benzol bestimmen (vgl. S. 917). Bei den elastischen Gelen ist nicht jede benetzende Flüssigkeit imstande, das Gel aufzuquellen. Gelatine, Eiweißstoffe u. a. quellen in Wasser, wäßrigen Lösungen, Glyzerin, nicht aber in Alkohol, Benzol u. dgl.; Viskose und Pergamentpapier merklich nur in Wasser[1]), nicht in Alkohol (auch nicht in Methylalkohol) und anderen organischen Flüssigkeiten; Schweinsblase zwar weitaus am stärksten in Wasser, dann aber beträchtlich in Methylalkohol, Eisessig, Methylazetat, viel schwächer in anderen Alkoholen und Estern, Chloroform, Äther, Benzol u. dgl.[1]); Kautschuk umgekehrt sehr stark in Kohlenwasserstoffen und deren Halogenverbindungen (Benzol, Xylol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. a.), zunehmend weniger in Äthylazetat, Azeton, Essigsäure, Alkohol und Wasser[1]). Die Azetylzellulose quillt wenig in reinem Wasser und reinem Alkohol, stark in Gemischen beider[2]).

Katz[3]) hat die Dampfdruckisothermen einer großen Zahl begrenzt und unbegrenzt in Wasser quellbarer Gele, wie Gelatine, Agar, Eiweißstoffe (Ovalbumin, Fibrin, Spongin, Kasein u. a.), Nuclein, Gummi arabicum, Dextrin u. a. m. in ihrem vollen Umfange aufgenommen. Er benutzt dazu das von *van Bemmelen* angewandte Verfahren (vgl. S. 912): Einstellen der Gleichgewichte in Exsikkatoren über Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration bei Gegenwart von Luft; beim Arbeiten im Vakuum erzielt er weniger eindeutige Ergebnisse. Die Dampfdruckisothermen zeigen durchweg die Gestalt, wie sie Fig. 128 für Gelatine wiedergibt, wie sie auf S. 220

[1]) *Flusin*, Ann. d. chim. et d. phys. (8), **13**, 480 (1908).

[2]) *Knoevenagel*, Kolloidchem. Beihefte **13**, 193 (1920).

[3]) Loc. cit., S. 906. In dieser sehr eindringenden Untersuchung findet sich auch eine ausführliche Berücksichtigung der Literatur.

als allgemeine Adsorptionsisotherme für benetzende Flüssigkeiten erläutert wurde, und wie sie in Grenzfällen für die Fälle grober Kapillarräume auch für die Flüssigkeitsaufnahme durch nichtelastische Gele gilt (vgl. S. 918); in Fig. 128 sind die adsorbierten Mengen in Millimolen als Ordinaten eingetragen, die relativen Dampfdrucke als Abszissen. In der Tab. 171 ist die pro Gramm trockenes Gel aufgenommene Wassermenge a (in Gramm und in Millimol) dem relativen Dampfdruck h zugeordnet.

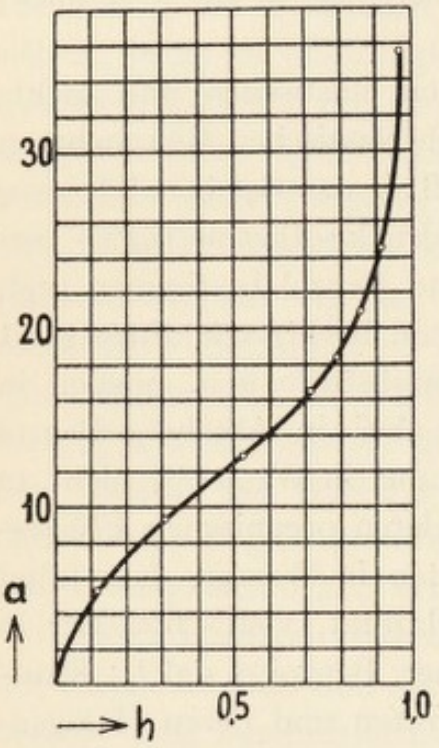


Fig. 128. Dampfdruckisotherme des Gelatinegels.

Tabelle 171.

Dampfdruckisotherme bei der Quellung der Gelatine in Wasserdampf.

Zimmertemperatur.

h (relativer Dampfdruck)	a (pro Gramm trockene Gelatine aufgenommene Wassermenge in g	Millimol)
0	0	0
0,020	0,033	1,83
0,122	0,095	5,27
0,306	0,168	9,32
0,525	0,232	12,9
0,718	0,298	16,5
0,793	0,328	18,2
0,857	0,376	20,9
0,915	0,442	24,5
0,965	0,641	35,6
1,000	4,6	255

Katz konnte insbesondere zeigen, daß der Anfangsteil bei kleinen Drucken der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme entspricht, die dann bei größeren zu einer Adsorptionssättigung umbiegt (vgl. S. 220). Die Punkte der Kurve stellen sich umkehrbar von oben und unten her ein. Bisweilen allerdings erst in sehr langen Zeiten (Wochenund Monaten). Bei manchen Gelen (wie Gelatine und Agar) zeigen die frischen Gele Hysteresiserscheinungen, die aber nach wenigen Tagen unbedeutend werden (vgl. S. 989).

Nach den bisherigen Betrachtungen besteht kein Bedenken, diese Aufnahme einer Flüssigkeit durch ein quellbares Gel als eine Adsorption aufzufassen. Bei den nicht quellenden Gelen, wie denen der Kieselsäure, erfahren die Micellen nicht umkehrbare Veränderungen, durch die sie immer starrer und weniger hydrophil werden; infolgedessen kann beim Eintrocknen eine Grenze erreicht werden, bei der sie zu sperrig sind, um sich enger aneinander zu fügen und daher Kapillarräume aussparen, wie es im voran-

gehenden Abschnitt geschildert wurde. Sie nehmen Wasser beim Wiederwässern nur insofern auf, als sich die Kapillarräume füllen, ohne daß die gröber und starrer gewordenen Micellen selbst wieder aufgeteilt werden und das Gel dadurch von neuem aufweicht. Bei den quellbaren Gelen dagegen verlieren die Micellen nicht ihre Fähigkeit, die quellende Flüssigkeit umkehrbar wieder aufzunehmen. Sie werden nicht so starr, sondern bleiben biegsam genug, um sich aufs engste aneinander zu fügen, wobei sie als solche weitgehend erhalten bleiben, ohne sich nennenswert zu vergröbern. Im eingetrockneten Gel werden die Micellen sehr eng aneinander gelagert sein, immerhin nicht so eng, wie etwa die Moleküle in einem Glas, das im Ultramikroskop völlig homogen aussieht und aus einer homogenen Schmelze entstanden ist. Wirkt nun die quellende Flüssigkeit auf das trockene Gel ein, so nehmen die einzelnen Micellen z. B. Wassermoleküle auf — hydratisieren sich vielleicht auch im eigentlichen Sinne —, vergrößern ihr Volumen und erreichen schließlich den Endzustand der begrenzten Quellung, wenn jede Micelle sich mit Wassermolekülen ihrem Adsorptionsvermögen gemäß abgesättigt hat. Es werden hierzu solche Flüssigkeiten imstande sein, deren Moleküle eine genügend starke Verwandtschaft zu den Micellen haben; Wasser und wäßrige Lösungen bei hydrophilen Stoffen, wie Gelatine, Eiweiß u. a., organische Flüssigkeiten bei hydrophoben Stoffen, wie Kautschuk. Der Unterschied gegen die Aufnahme des Wassers etwa durch Glas besteht nur darin, daß beim Glas das Gefüge zu starr und eng ist, und daß deswegen das Wasser nur von der Oberfläche adsorbiert wird und nicht (oder nur äußerst langsam) ins Innere dringt, während das Gefüge der quellbaren Gele eben viel lockerer ist und die Adsorption an allen inneren Grenzflächen erlaubt. Bei den unelastischen Gelen verhalten sich die inneren Wände wie das Glas; aber es sind, wie oben geschildert, die zwar amikronischen, aber — verglichen mit den bei einem trocknen elastischen Gel verbleibenden Kapillaren — noch immer weiteren Kapillaren, die sich mit Flüssigkeit füllen. Eine scharfe Trennung der eigentlichen Quellung von der Adsorption des Dampfes auf einer unmittelbar freiliegenden Oberfläche der festen Stoffe ist jedoch nicht angebracht. Es wird insofern eine gewisse Grenze geben, als für die Quellung Voraussetzung sein wird, daß die Anziehung zwischen den Micellen und der Flüssigkeit größer ist als die zwischen den Micellen selbst.

Katz vertritt demgegenüber die Auffassung, daß die Quellung eines Gels als eine feste Lösung der quellenden Flüssigkeit im Gel anzusehen sei. Betrachtet man die wirkenden Kräfte, so ist der Unterschied in der Auffassung nicht wesentlich, denn bei den Lösungsmolekülen, die nach *Katz* entstehen, wie bei der Adsorption, kommt es auf eine Absättigung von

Restvalenzen an. Nun betont *Katz* sehr entschieden die Einphasigkeit der trockenen und gequollenen Gele. Was sich hiergegen einwenden läßt, wurde schon oben (S. 906) vorgebracht. Die Bedenken, die *Katz*[1]) gegen die Ergebnisse ultramikroskopischer Untersuchungen äußert, halte ich für durchaus unbegründet.

Man kann nun aber elastische Gele in unelastische umwandeln und an diesen die Erscheinung des Umschlages und der Aufnahme ganz verschiedener Flüssigkeiten im Kapillargerüst nachweisen, die so zwingend für einen heterogenen Bau sprechen. Dies gelingt z. B. bei Gelatinegelen, indem man die Gele in immer konzentriertere Wasser-Alkoholgemische hineinbringt, sie lange genug darinnen beläßt und so das Wasser durch immer konzentrierteren Alkohol möglichst völlig verdrängt[2]). Dieses durch Alkohol gegerbte, nicht mehr quellbare Gelatinegel zeigt nach *Bachmann*[3]) durchaus dieselben Erscheinungen des Umschlages usw. wie ein Kieselsäuregel, und zwar nicht nur mit Alkohol, sondern auch mit anderen Flüssigkeiten, wie Benzol u. a.

Daß Flüssigkeiten, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure u. a., die Wasser in kleinen Konzentrationen sehr stark binden, während bei zunehmender Wasserkonzentration der Dampfdruck des reinen Wassers angestrebt wird, im Verlauf ihrer Dampfdruckkurve den Gelen ähnlich sind[4]), erscheint durchaus verständlich, spricht aber keineswegs gegen den mehrphasigen Bau der Gele.

Dort, wo die Dampfdruckkurve in der Nähe des Sättigungsdruckes so steil ansteigt (vgl. Fig. 128, S. 922), ändert sich die vom Gel aufgenommene Flüssigkeitsmenge überaus stark bei nur winzigen Änderungen des Dampfdrucks. Dies hat einmal zur Folge, daß die Punkte auf diesem Teil der Kurve schwer zu bestimmen sind; dann aber auch, daß, wenn man nicht mit der allergrößten Sorgfalt für Gleichheit des Dampfdrucks sorgt, scheinbar gleichen Drucken sehr verschiedene Flüssigkeitsmengen im gequollenen Gel zugehören. Es ist deshalb schwer, das sogenannte Quellungsmaximum zu bestimmen, d. h. die Flüssigkeitsmenge, die von begrenzt quellbaren Gelen beim Sättigungsdruck der reinen Flüssigkeit aufgenommen wird. Daher kann auch eine verhältnismäßig große Wassermenge aus

[1]) Kolloidchem. Beihefte **9**, 14 (1917).

[2]) *Bütschli*, Über den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung. Göttingen 1896. *Bachmann*, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **100**, 1 (1917).

[3]) Loc. cit., unter [2]).

[4]) *Katz*, Kolloidchem. Beihefte **9**, 118 u. folg. (1917).

einem feuchten Gel entfernt werden, ohne daß der Dampfdruck merklich sinkt. *Nernst*[1]) macht darauf aufmerksam, daß, wenn man z. B. Torf durch Elektrosmose trocknet (vgl. S. 372), die Seite, von der Wasser weggeführt wird, einen nur wenig kleineren Dampfdruck hat als die andere Seite, und daß deshalb der Nutzeffekt der Trocknung nicht groß ist.

Auch das sogenannte *Schroedersche*[2]) Paradoxon, das vielfach erörtert wurde[3]), beruht auf diesem Umstande. *P. v. Schroeder* hatte beobachtet, daß ein in Wasser stark gequollenes Gel, in den Dampfraum über diesem Wasser bei der gleichen Temperatur gebracht, Wasser verliert. Es hatte also den Anschein, als ob das Gleichgewicht, das in der Flüssigkeit erreicht wurde, nicht erhalten bliebe, wenn man das Gel in den Dampfraum über diese Flüssigkeit brachte. Nun zeigten *L. K. Wolff* und *Büchner*[4]), daß man in größeren gläsernen Exsikkatoren, mit denen *P. v. Schroeder* arbeitete, keine Gewähr dafür hat, daß der Dampfdruck im ganzen Gasraum streng konstant ist. Kleine Änderungen infolge von geringen Temperaturschwankungen gleichen sich nicht so rasch aus, wie man vielfach annimmt. So kommt es, daß die von *Schroeder* beobachteten Unterschiede gering werden, wenn man kleine Exsikkatoren wählt. Sie verschwinden, wenn man Wasser und Gelatine in eine Metallkapsel einschließt, die sich ihrerseits in einem größeren Exsikkator befindet, oder wenn man sorgfältig mit Wasserdampf bei gleicher Temperatur gesättigte Luft über die in Wasser gequollene Gelatine streichen läßt. *Katz*[5]) macht darauf aufmerksam, daß es schon den Physikern um die Wende des 18. Jahrhunderts, die das Verhalten des Hygrometers näher untersuchten, bekannt war, wie schwer es hält, den Dampfdruck des Wassers in einem Raume so konstant zu halten, wie es Gele in ihrem Quellungsmaximum erfordern. So hatte schon *Deluc*[6]) das *Schroedersche* Paradoxon an Fischbeinstreifen beobachtet, die er für solche Messungen benutzte. Erst wenn er sie in ein Metalldrahtgehäuse brachte, das mit einem Stoff überspannt war, und auf den Stoff Wasser tropfte, so daß das zu quellende Gel rings von verdampfendem Wasser umgeben war, verhielten sich die Fischbeinstreifen im Dampfraum ebenso wie in flüssigem Wasser.

---

[1]) Ber. d. deutsch. physik. Ges. **11**, 112 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 109 u. folg. (1903).

[3]) Z. B. *Bancroft*, Journ. Phys. Chem. **16**, 395 (1912); *L. K. Wolff* u. *Büchner*, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **15**, 1078 (1913); **17**, 92 (1914); Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 271 (1915).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 271 (1915); Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **17**, 92 (1915).

[5]) Kolloidchem. Beihefte **9**, 48 u. folg. (1917).

[6]) Phil. Trans. Roy. Soc. London **81**, 1, 389 (1791).

Zum Teil dürften aber auch Hysteresiserscheinungen, Vorgänge, die mit flüssigem Wasser rascher verlaufen als mit Wasserdampf, an diesem Paradoxon mit Schuld tragen, worauf später noch kurz eingegangen wird (vgl. S. 977).

Der Quellungsdruck.

Die Flüssigkeitsaufnahme bei der Quellung eines trockenen Gels bedingt eine merkliche Volumzunahme des Gels; begegnet diese Volumzunahme einem Widerstand, so ist sie imstande, zu seiner Überwindung einen erheblichen Druck auszuüben. Man kann einen Gegendruck anwenden, der gerade so groß ist, daß er eine weitere Volumzunahme verhindert. Es ist dies der Quellungsdruck, der mit einem bestimmten Gehalt des Gels an quellender Flüssigkeit im Gleichgewicht steht. Ein entsprechender Druck ist aufzuwenden, um Flüssigkeit aus einem Gel auszupressen. Es sei hier schon bemerkt, worauf später noch näher eingegangen wird (vgl. S. 983), daß im ganzen bei der Quellung eine Volumabnahme statthat, d. h. die Summe der ursprünglichen Volume von trockenem Gel und Flüssigkeit ist größer als das Volum des gequollenen Gels.

Der Quellungsdruck kann sehr hohe Werte annehmen. Es sind ja die Versuche bekannt, wie Erbsen, die einen Schädel füllen, beim Quellen dessen Knochen auseinander treiben können, oder wie quellendes Holz Felsen sprengt[1]). Dieser Umstand, wenn auch nicht allein, ist die Ursache, daß der Quellungsdruck nicht gerade leicht zu messen ist und man ihn noch nicht so genau kennt, wie seine Wichtigkeit erfordert. *Reinke*[2]) war der erste, der Quellungsdrucke maß, und zwar bei der Quellung von Scheiben einer Meeresalge Laminaria in Wasser. Sein Quellungsmesser, den er Ödometer nannte, war folgendermaßen eingerichtet: In einem ausgehöhlten Metallzylinder befand sich die Laminariascheibe. Auf ihr ruhte ein mit vielen kleinen Löchern versehener Metallstempel, durch die die Flüssigkeit von oben hinzutrat. Der Stempel trug oben eine Platte, die mit Gewichten beschwert wurde. Eine Zeigerübertragung gestattete es, genau den kleinen Betrag festzustellen, um den der Stempel beim Quellen der Scheibe gehoben wird. Das Ödometer versagt leicht bei Gelen, die, wie Gelatine oder Kautschuk, beim Quellen so weich werden, daß sie durch die Löcher des Stempels gepreßt werden.

---

[1]) Über eine derartige Verwendung des Quellungsdrucks im alten Ägypten siehe *Katz*, Kolloidchem. Beihefte **9**, 30 (1917). Herrn Dr. *Jaenicke* verdanke ich den Hinweis, daß dies Verfahren sehr allgemein im Altertum üblich war; vgl. *Blümner*, Technologie und Terminologie der Gewerbe und Künste bei Griechen und Römern. 1884. 3. Bd. S. 78—79.

[2]) Hansteins botan. Abhandl. **4**, 1 (1879).

Etwas ausgiebiger und handlicher ist ein von *E. Posnjak*[1]) ausgearbeiteter Quellungsmesser (Fig. 129).

An ein Glasrohr G ist unten ein Tonzylinder T angekittet. Die Scheibe des quellbaren Gels befindet sich bei Q am Boden des Rohrs. Dieses ist sonst völlig mit Quecksilber gefüllt, das in das kalibrierte Kapillarrohr K hineinreicht. Oben ist G sorgfältig durch ein Schraubenstück S verschlossen, unten taucht die Tonzelle in ein Becherglas B, das die Flüssigkeit enthält. Die Kapillare ist an ihrem Ende mit einer Gasbombe verbunden, die Drucke bis zu 6 Atm. auf das Quecksilber und die quellende Scheibe auszuüben erlaubt. Aus dem Stand des Quecksilbers in der Kapillare läßt sich die Volumänderung der Scheibe und daraus die aufgenommene Flüssigkeitsmenge berechnen.

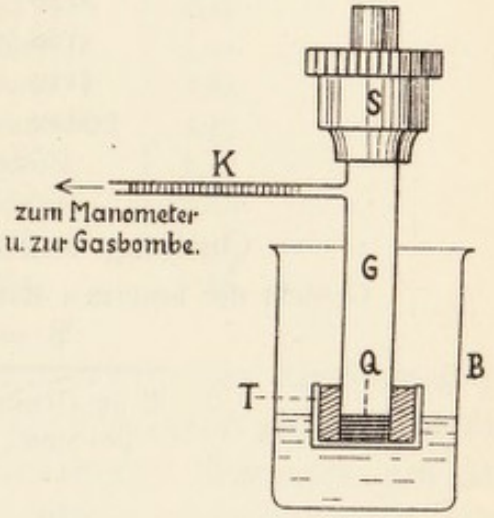


Fig. 129.

E. Posnjak hat mit dieser Vorrichtung die Quellungsdrucke beim Quellen von rohem Kautschuk in vielen organischen Flüssigkeiten und von Gelatine in reinem Wasser untersucht.

Die Drucke stellen sich glatt und umkehrbar im Laufe von wenigen Tagen ein. Der Quellungsdruck sinkt stark mit steigendem Flüssigkeitsgehalt des Gels, wächst also mit steigendem Gehalt an disperser Phase. Es ist aus verschiedenen Gründen zweckmäßig, den Quellungsdruck $\mathfrak{P}$ nicht auf die vom Gel aufgenommene Flüssigkeitsmenge a zu beziehen, sondern auf die Konzentration der dispersen Phase c. Die Konzentration c (Gramm trockenes Gel auf 1000 ccm Gel + Flüssigkeit) hängt mit a durch die Beziehung

$$c = \frac{1000}{V_G + a\,V_F} \tag{1}$$

zusammen, wo V_G und V_F die spezifischen Volume von Gel und Flüssigkeit sind. Die beim Quellen sich vollziehende Abnahme des Gesamtvolums wird dabei nicht berücksichtigt. Der Zusammenhang zwischen $\mathfrak{P}$ und c läßt sich weitgehend durch eine Formel

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_0\, c^f \tag{2}$$

wiedergeben, in der $\mathfrak{P}_0$ und f Konstanten sind. Die Tab. 172 und 173 zeigen, in welchem Maße sie erfüllt ist.

---

[1]) Kolloidchem. Beihefte **3**, 417 (1912).

Tabelle 172 [1]).

Quellung von Gelatine in Wasser.

Gewicht der benutzten Gelatinescheibe 0,0600 g. Zimmertemperatur.

$\mathfrak{P}_0 = 0{,}00002704$; $\mathfrak{k} = 2{,}9715$.

$\mathfrak{P}$ (in Gramm pro qcm)	c (beob.)	c (berech.)
520	306,3	283
720	317,1	315
1120	361,3	366
2120	460,5	454
3120	504,4	517
4120	555,0	567
5120	613,3	610

Tabelle 173 [1]).

Quellung von rohem Kautschuk in Benzol.

Gewicht der benutzten Kautschukscheibe 0,0667 g. Zimmertemperatur.

$\mathfrak{P}_0 = 0{,}0007885$; $\mathfrak{k} = 2{,}77$.

$\mathfrak{P}$ (in Gramm pro qcm)	c (beob.)	c (berech.)
720	144,6	144
1120	164,2	166
2120	208,1	209
3120	240,0	241
5120	289,4	288

Auch die *Reinkeschen* Versuche an Laminaria gehorchen dieser Formel. Der Quellungsexponent $\mathfrak{k}$ ist nach den bisherigen Messungen von der Natur des Gels und der Flüssigkeit nur wenig abhängig und hat im Mittel einen Wert von etwa 3 (vgl. Tab. 174). Will man $\mathfrak{P}$ mit a in Beziehung setzen, so folgt aus Gleichung (1) und (2), wenn man (für Wasser) $V_P = 1$ setzt,

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_0 \left(\frac{1000}{V_G + a} \right)^{\mathfrak{k}}. \qquad (3)$$

Das Quellungsmaximum (vgl. S. 924) ist natürlich gleichfalls ein Punkt der $\mathfrak{P}$-a-Kurve; es ist diejenige Flüssigkeitsmenge a, die vom Gel aufgenommen wird, wenn nur der Druck des Flüssigkeitsdampfes oder nur der Atmosphärendruck auf dem Gel lastet, je nachdem man im Vakuum oder bei Gegenwart von Luft arbeitet. Der Wert des Quellungsmaximums ist häufiger gemessen worden als die vollständigen Quellungsdruckkurven.

[1]) Nach den Messungen von *E. Posnjak* neu berechnet.

Tabelle 174.

Der Quellungsexponent f für verschiedene Gele und Flüssigkeiten.

Zimmertemperatur.

Quellendes Gel	Flüssigkeit	f
Gelatine	Wasser	2,97
Laminaria	»	4,13
Roher Kautschuk .	Benzol	2,77
» »	Toluol	2,56
» »	Cymol	2,48
» »	Äthyläther	3,01
» »	Chloroform	2,64
» »	Tetrachlorkohlenstoff	2,53
» »	Äthylenchlorid	3,33
» »	Tetrachloräthan	2,86
» »	Azetylendichlorid	2,48
» »	Thiophen	2,98

Man kann ihn verhältnismäßig einfach folgendermaßen bestimmen[1]): Das trockene Gel wird in die quellend wirkende Flüssigkeit getaucht; dann von Zeit zu Zeit herausgenommen, mit Filterpapier abgetupft, um die überschüssig anhängende Flüssigkeit zu entfernen, und gewogen. Das Quellungsmaximum ist erreicht, wenn sich das Gewicht nicht mehr ändert. Meist ist das Gel in der Nähe des Quellungsmaximums so weich, daß die Bestimmungen recht ungenau werden. Man extrapoliert deshalb auch den Wert des Maximums auf Grund des Anstiegs der Gewichtszunahme mit der Zeit.

Die Abhängigkeit des Quellungsmaximums oder allgemeiner der bei irgendeinem Druck aufgenommenen Flüssigkeitsmenge von der Natur der Flüssigkeit hat man nur beim Kautschuk näher untersuchen können, bei dem eine große Zahl organischer Flüssigkeiten quellend wirkt. Einfache Regelmäßigkeiten läßt die nachfolgende Tabelle, die sich namentlich auf die Quellung von rohem Kautschuk bezieht, nicht erkennen; sie sind ja auch für die Adsorbierbarkeit der Stoffe nicht bekannt. Auffallend ist die starke Quellung in halogenhaltigen Verbindungen wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform u. a. m. Die Messungen des Quellungsmaximums bei vulkanisiertem Kautschuk von *Flusin*[2]) gehen denen weitgehend parallel,

[1]) *Hofmeister*, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. **28**, 210 (1891); *Spiro*, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 276 (1904); *Wo. Ostwald*, Pflüg. Archiv **108**, 563 (1905); **11**, 581 (1906).

[2]) Loc. cit., S. 921.

die bei rohem Kautschuk und bei einem Überdruck von 1120 g auf den Quadratzentimeter beobachtet wurden.

Tabelle 175.

Abhängigkeit der Quellung von der Natur der Flüssigkeit.

Zimmertemperatur.

Flüssigkeit	Aufgenommene Flüssigkeitsmenge (Millimol auf das Gramm rohen Kautschuks) bei einem Überdruck von 1120 g pro qcm	Aufgenommene Flüssigkeitsmenge (Millimol auf das Gramm vulkanisierten Kautschuks) ohne Überdruck nach Versuchen von *Flusin*
Benzol	56,5	66,2
Toluol	50,5	69,5
Cumol	34,4	—
Cymol	32,7	—
Äthyläther	32,4	33,2
Chloroform	78	120
Tetrachlorkohlenstoff .	71,9	—
Äthylenchlorid . . .	27,3	—
Azetylenchlorid . . .	75,9	—
Thiophen	63,3	—

Man hat es beim Quellungsdruck mit eindeutigen Gleichgewichten zu tun, so daß man unbedenklich thermodynamische Folgerungen ziehen darf. Zunächst ergibt sich eine Beziehung zwischen Quellungsdruck und Dampfdruck eines Gels[1]). Zwei in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Bau völlig gleiche Gele 1 und 2 seien verschieden stark gequollen, das eine stehe unter dem Quellungsdruck $\mathfrak{P}_1$, das andere unter dem Quellungsdruck $\mathfrak{P}_2$. Preßt man aus 1 das Volum dV der Flüssigkeit aus und läßt es in 2 eintreten, so gewinnt man die Arbeit

$$(\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{P}_1)\, dV.$$

Der isotherme Kreisprozeß schließt sich, indem man die dem Volum dV entsprechende Flüssigkeitsmenge dw von Gel 2 unter dem Dampfdruck p_2 nach 1 unter dem Dampfdruck p_1 zurückdestilliert. Die Arbeit ist

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p_1}{p_2} \cdot dw.$$

Setzt man die Summe der Arbeiten gleich Null, so ist

[1]) *Freundlich* u. *E. Posnjak*, Kolloidchem. Beiheft. **3**, 443 u. folg. (1912).

$$\frac{1}{\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{P}_1} \ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{M}{RT}\frac{dV}{dw} = -\frac{MV_0}{RT}, \tag{4}$$

da ja $\frac{dV}{dw}$ gleich dem spezifischen Volum der Flüssigkeit V_0 ist. Da der Ausdruck $\frac{MV_0}{RT}$ stets positiv ist, so folgt aus Gleichung (4), daß, wenn $\mathfrak{P}_2 > \mathfrak{P}_1$, notwendig $p_2 < p_1$ und umgekehrt: Das Gel, das unter dem größeren Quellungsdruck steht, hat den kleineren Dampfdruck.

Wenn man

$$\mathfrak{P}_2 = \mathfrak{P}_1 + d\mathfrak{P}_1 = \mathfrak{P} + d\mathfrak{P}$$

und

$$p_2 = p_1 - dp_1 = p - dp$$

einführt, so erhält man nach den entsprechenden Abkürzungen

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{d\mathfrak{P}} = -\frac{MV_0}{RT} \tag{5}$$

und

$$\mathfrak{P} = -\frac{RT}{MV_0} \ln p + \text{const.}$$

Bei dem Sättigungsdampfdruck p_s ist $\mathfrak{P} = 0$, folglich

$$\mathfrak{P} = -\frac{RT}{MV_0} \ln \frac{p}{p_s} = -\frac{RT}{MV_0} \ln h\ ^1). \tag{6}$$

Eine zuerst von *Katz*[2]) abgeleitete Formel.

Auf Grund dieser Gleichungen kann man aus dem relativen Dampfdruck eines Gels h seinen Quellungsdruck berechnen. Tut man dies für die zahlreichen, von *Katz* gemessenen Fälle, so zeigt sich, daß sich ein Vergleich mit den unmittelbar gemessenen Werten nur mit Vorsicht ziehen läßt. Die von *Katz* bestimmten Dampfdrucke liegen viel niedriger, die daraus erhaltenen Quellungsdrucke also höher als die unmittelbar gemessenen Quellungsdrucke. So entspricht dem höchsten bei Gelatine gemessenen Quellungsdruck von etwa 6000 g/qcm ein Dampfdruck von 0,995, während der höchste von *Katz* bei Gelatine gemessene Dampfdruck 0,965 beträgt. Immerhin schließen sich die Quellungsdrucke, die man aus den höchsten Dampfdrucken von *Katz* für Gelatine berechnen kann, insofern ganz befriedigend den gemessenen der Tab. 172 an, als sie gleichfalls der Formel (2) gehorchen, mit einem Exponenten f von etwa 5. Auch der Größenordnung nach stimmt der Quellungsdruck, den man aus Gleichung (2)

---

1) Bei allen diesen Betrachtungen ist wiederum die beim Quellen auftretende Verkleinerung des Gesamtvolums vernachlässigt.

2) Kolloidchem. Beiheft. **9**, 106 (1918).

für den von *Katz* bei den niedrigsten Konzentrationen c gemessenen Dampfdruck erhält, mit dem beobachteten überein, und mehr läßt sich nicht erwarten, da es sich um ganz verschiedene Gelatinepräparate handelt. Bei den höheren Quellungsdrucken, wie sie sich aus den *Katzschen* Messungen ableiten lassen, steigt $\mathfrak{P}$ mit wachsendem c stärker an, als es Gleichung (2) fordert, anscheinend ähnlich verlaufend, aber mit einem höheren Exponenten.

Aus den *Katzschen* Dampfdruckmessungen lassen sich die sehr großen Quellungsdrucke berechnen, die man unmittelbar nicht hat messen können. So ergibt sich aus Tab. 171 schon für ein $a = 1{,}83$ Millimol pro Gramm Gelatine und einen relativen Dampfdruck von 0,020 ein Quellungsdruck von etwa 5000 Atmosphären.

Gleichung (6) stimmt nun weitgehend mit der Gleichung

$$P = -\frac{RT}{MV_0} \ln \frac{p_L}{p_M}$$

überein, in der P den osmotischen Druck, p_M den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, p_L den der Lösung, M und V_0 Molargewicht und spezifisches Volum des Lösungsmittels bedeuten. Der Quellungsdruck spielt also bei den Quellungserscheinungen eine ähnliche Rolle wie der osmotische bei den osmotischen Erscheinungen[1]).

Allerdings mit einer sehr merklichen Einschränkung. Für den osmotischen Druck gilt

$$P = RTc.$$

Er ist der molaren Konzentration proportional. Es steckt darin die Tatsache, daß er kinetischer Natur ist, und daß die Stöße der gelösten Moleküle gegen die halbdurchlässige Wand unabhängig voneinander erfolgen. Die für den Quellungsdruck gültige Formel

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_0 c^{\mathfrak{k}}$$

drückt, wie später (vgl. S. 939) noch klarer hervorgehen wird, aus, daß er nicht der Ausdruck einer kinetischen Energie ist, sondern der einer potentiellen. In der andersartigen Abhängigkeit von c gibt sich zu erkennen, daß die Micellen des Gels nicht unabhängig voneinander sind, daß aber die Abhängigkeit des Quellungsdrucks von der Micellenkonzentration bei großen und kleinen Flüssigkeitsgehalten gleicher Art bleibt, denn die Gleichung (2) gibt differenziert

$$\frac{d\mathfrak{P}}{\mathfrak{P}} = \mathfrak{k}\frac{dc}{c},$$

---

[1]) *Freundlich* u. *E. Posnjak*, Kolloidchem. Beiheft. **3**, 445 (1912).

das Verhältnis der relativen Änderung des Quellungsdrucks zur relativen Änderung der Konzentration ist konstant.

Wie der osmotische Druck Anordnungen herzustellen erlaubt, mit deren Hilfe man chemische Energie in mechanische umzuwandeln vermag, so auch, entsprechend dieser Ähnlichkeit, der Quellungsdruck; denn als chemische Energie wird man wahrscheinlich die lockere Verwandtschaft der Adsorption ansehen dürfen. Von dieser Umwandlungsmöglichkeit mit Hilfe des Quellungsdrucks macht die Natur in den Lebewesen ausgedehnten Gebrauch.

Schon früher (vgl. S. 758) wurde erwähnt, daß *Wo. Ostwald* Wirkungen des Quellungsdrucks auch bei ganz anderen Erscheinungen sehen möchte. Er nimmt an, daß der in konzentrierten Lösungen stark hydrophiler Stoffe gemessene osmotische Druck nicht allein der wahre kinetische osmotische Druck ist, sondern daß sich dabei auch der statische Quellungsdruck äußert: Die Lösungsmoleküle haben sich noch nicht mit Wasser abgesättigt und sind bestrebt, noch mehr aus der Außenflüssigkeit aufzunehmen, wodurch der Druck gesteigert wird. Wieweit sich diese Anschauung bei den osmotischen Erscheinungen der Sole bewährt, wurde an der betreffenden Stelle (vgl. S. 759) erörtert. Hier sei noch hinzugefügt, daß in konzentrierten wäßrigen Zuckerlösungen der (unmittelbar gemessene) osmotische Druck weit stärker als proportional der Konzentration anwächst, und daß *Wo. Ostwald* die beobachtete *P-c*-Kurve — Abhängigkeit des beobachteten osmotischen Drucks von der Konzentration — nach der Formel (3), S. 758) hat berechnen können; dieser Druck erweist sich also als Summe aus dem kinetischen osmotischen Druck und dem Quellungsdruck. Auch der Exponent f hatte denselben Wert von 2—3 wie beim Quellungsdruck.

Einige mechanische Wirkungen der Quellung und Entquellung.

Es sind schon im vorangehenden Abschnitt einige mechanische Folgen der Quellung berührt worden. Die Mannigfaltigkeit derartiger Wirkungen ist sehr groß, und es läßt sich voraussehen, daß sich ein ausgedehntes Gebiet von Untersuchungen öffnen wird, wenn man sich die Fragen vorlegt: Welche Gestalt nimmt beim Quellen ein Gel von gegebener Form oder von gegebenem, an verschiedenen Stellen verschieden großem Quellungsvermögen an? Und: Welche Motore lassen sich mit quellenden Gelen bauen? Die Beantwortung dieser Fragen ist von Belang, wenn man etwas über die vielen, in den Lebewesen vorkommenden Gestalten und Bildungen oder maschinellen Vorrichtungen und Muskelmotoren aussagen will. So vorsichtig man auch sein muß, wenn man in diesen Dingen aus den

Erfahrungen des Laboratoriums auf die natürlichen Gebilde schließen will, so wenig ist andererseits zu bezweifeln, daß die Quellung in diesen Gebilden eine entscheidende Rolle spielt. Man hat erst begonnen, sich mit diesen Fragen zu befassen, so daß hier nur auf einige Tatsachen hingewiesen werden kann.

Läßt man ein parallelepipedisches Stück eines Gels, etwa eines Gelatinegels quellen, so verlängert es sich etwas und nimmt vor allem an Dicke zu. Dem scheint zu widersprechen, daß vielfach fadenartige Gebilde, z. B. Darmsaiten, sich beim Quellen nicht verlängern, sondern verkürzen. Dies beruht, wie *Bernstein*[1]) gezeigt hat, darauf, daß die Fäden und Saiten aus mehreren spiralig gewundenen Fäden bestehen. Wenn diese beim Quellen ihre Dicke vergrößern, so hat dies zur Folge, daß sie sich von der gemeinsamen Mittelachse zu entfernen suchen; da ihre Länge praktisch unverändert bleibt, so muß sich der Faden als Ganzes verkürzen. *Bernstein* möchte hieraus schließen, daß die *Engelmannsche* Quellungstheorie der Muskelkontraktion[2]), die den Muskel einer quellenden Darmsaite gleichsetzte, nicht Stich hält, weil der Muskel mikroskopisch keinen spiraligen Bau erkennen läßt. Dieser Schluß ist so vielleicht nicht bündig. Denn röntgenspektrographisch kann man einen noch feineren Bau der Muskeln feststellen[3]), und dieser beruht möglicherweise auf einer spiraligen Anordnung der zartesten Fasern, die die eigentlichen Bausteine der Muskeln sind. Jedenfalls läßt sich noch nicht sicher sagen, welchen Anteil Quellungs- und Entquellungserscheinungen an dem Vorgang der Muskelkontraktion haben[4]). Dort, wie auch sonst, scheinen rasch und heftig verlaufende Quellungsvorgänge vorzukommen, die man bisher im Laboratorium nicht verwirklicht hat. Es sei hier auf die Triebvorrichtung der Klebkapseln von Coelenteraten hingewiesen, bei denen nach *Will*[5]) durch das plötzliche Aufquellen eines spiralig an einer Schlauchwand angeordneten Gelfadens der Schlauch wie durch eine Explosion nach außen gestülpt wird und dabei dicke Chitinschichten durchschlagen kann.

---

[1]) Pflüg. Archiv **162**, 1 (1915).

[2]) Über den Ursprung der Muskelkraft. 2. Aufl. Leipzig 1893.

[3]) *R. O. Herzog* u. *W. Jancke*, Festschrift der Kaiser Wilhelm-Gesellsch. 1921, S. 118.

[4]) Siehe u. a. *O. v. Fürth*, Ergebn. d. Physiol. **17**, 363 (1919); *Meyerhof*, Pflüg. Arch. **182**, 232, 284 (1920).

[5]) Die Klebkapseln der Aktinien und der Mechanismus ihrer Entladung. Rostock 1909. Abh. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss., Phys.-math. Kl. Nr. 1 (1914).

Spek[1]) hat die Faltungen untersucht, die auftreten, wenn man eine Gelplatte quellen läßt, die aus zwei, mit ihren Flächen fest aufeinander haftenden Platten von verschiedenem Quellungsvermögen besteht. Aus besonderen Gründen benutzte er nicht Platten, sondern Kugelflächen, und zwar eine vollständige Kugelfläche aus einem schwach quellenden Gel und eine innere Kugelfläche, die nur eine Kalotte der inneren Wand bedeckte, aus einem stärker quellenden. Als schwächer quellendes Gel diente ein Gemisch aus Gelatine und Agar (20%ige Gelatine und 3%iges Agar im Verhältnis 1 : 3); als stärker quellendes ein Gelatinegel. Die stärker quellende Gelschicht erstrebt nun die größere Fläche, sie wird infolgedessen eine konvexe Krümmung statt der konkaven anzunehmen suchen; dadurch wird der Teil der Kugelfläche, der innen mit der reinen Gelatineschicht ausgekleidet ist, nach innen gestülpt. Diese Versuche wurden durch einen Gedanken *Bütschlis*[2]) angeregt, daß die Einstülpung bei der Gastrulainvagination so zustande kommen könnte, und in der Tat ist die Ähnlichkeit der entstehenden Formen mit den bei dieser Erscheinung auftretenden sehr groß. Wie *Spek* auch andere biologisch wichtige Ein- und Ausstülpungen in dieser Weise zu erklären sucht, und wie er die Rolle der verschiedenen Ionen bei der Entwicklung der Seeigellarven von ihrem quellungshemmenden oder -fördernden Einfluß aus deutet, kann hier nicht näher ausgeführt werden.

Eine starke mechanische Wirkung der Entquellung läßt sich beobachten, wenn man Gelatineschichten auf Glas eintrocknen läßt. Die Gelatine haftet so fest am Glas, und die Kraft, mit der sie zusammengezogen wird, ist so groß, daß die Glasplatte gesprengt wird oder daß Glassplitter aus der Oberfläche herausgerissen werden[3]). Wählt man Glasplatte und Gelatineschicht von geeigneter Dicke, so kann man erreichen, daß die Glasplatte nur gekrümmt wird, Versuchsbedingungen, die sich am ehesten zu einer Messung der Kraftwirkung eignen.

Die Kraft, mit der Gelatine beim Entquellen am Glas haftet, ist auch die wesentliche Ursache für die merkwürdige Erscheinung, daß beim Gefrieren einer dünnen, auf Glas ausgebreiteten Gelatineschicht nach dem Verdunsten des Eises die zurückbleibende Gelatinehaut reliefartig geformt die Eisblumen wiedergibt. Nach *Liesegang*[4]) handelt es sich dabei um folgende Kette von Vorgängen: Beim langsamen Gefrieren nicht zu weit unterhalb des Gefrierpunktes bildet sich das Eis außerhalb des Gelatine-

[1]) Kolloidchem. Beiheft. **9**, 259 (1918).
[2]) Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss., 2. Abh. 1915.
[3]) Siehe z. B. *Cailletet*, Compt. rend. **134**, 400 (1902).
[4]) Namentlich Kolloidzeitschr. **10**, 225 (1912); Prometheus **25**, 369 (1914).

gels, das Wachstum der Eiskristalle entzieht dem Gel Wasser. Dies vollzieht sich so lange in irgendeiner bestimmten Richtung, bis das entquellende Gel dank seines festen Haftens am Glas dem Eiskristall in dieser Richtung das Weiterwachsen versperrt. Er wächst dann in einer Richtung weiter, in der er diesen Widerstand nicht findet. Die bei der Entquellung auftretenden Spannungen einerseits, gewisse durch den Kristallbau und durch die Kristallisationsgeschwindigkeit bedingte, bevorzugte Entwässerungsrichtungen andererseits rufen die Eisblumen ähnlichen Reliefbildungen hervor.

Die Quellungswärme.

Bei der Quellung wird ganz allgemein Wärme entwickelt. Die dabei entstehenden Wärmemengen sind so groß, daß sie sich unmittelbar der Beobachtung aufdrängen. Qualitativ ist die Quellungswärme daher schon lange bekannt, quantitative Messungen wurden namentlich von *Wiedemann* und *Lüdeking*[1]), sehr sorgfältige an Stärke und Holzfasern von *Rodewald* und seinen Mitarbeitern[2]), dann von *Rosenbohm*[3]) an Gelatine und Agar und von *Katz*[4]) an Kasein, Nuklein u. a. ausgeführt. Man kann zur Messung die bekannten thermochemischen Verfahren anwenden.

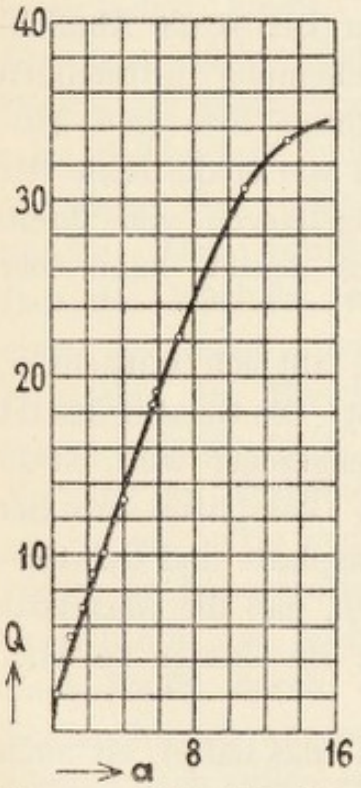


Fig. 130. Abhängigkeit der Quellungswärme vom Wassergehalt bei einem Gelatinegel.

Die integrale Quellungswärme ist — wie die integrale Adsorptionswärme — als diejenige Wärmemenge bestimmt (in Grammkalorien), die entwickelt wird, wenn 1 g trockenes Gel a Gramm Flüssigkeit aufnimmt. Sie wird als Differenz zweier Wärmemengen erhalten, der Quellungswärme $\mathfrak{Q}_1$ des völlig trockenen Gels und $\mathfrak{Q}_2$ des teilweise gequollenen Gels, das also etwa über Wasser und Schwefelsäure eine Flüssigkeitsmenge a pro Gramm Gel adsorbiert hat. Wie Fig. 130 zeigt, nimmt die integrale Quellungswärme mit wach-

[1]) Loc. cit., S. 862.

[2]) *Rodewald*, Landwirtsch. Versuchsstat. **45**, 201 (1894); *Rodewald*, Untersuchungen über die Quellung der Stärke. Kiel u. Leipzig 1896; *Rodewald*, Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 193 (1897); **33**, 593 (1900); *Rodewald* u. *Kattein*, ebendort **33**, 579 (1900); *Volbehr*, Die Quellung der Holzfaser. Diss., Kiel, 1896.

[3]) Kolloidchem. Beiheft. **6**, 177 (1914).

[4]) Kolloidzeitschr. **9**, 62 u. folg. (1917).

sendem a zu, aber sie wächst um so weniger, je größer a ist. Nach *Katz* läßt sie sich befriedigend durch eine Gleichung

$$Q = \mathfrak{Q}_1 - \mathfrak{Q}_2 = \frac{\alpha a}{\beta + a} \qquad (1)$$

wiedergeben, in der α und β Konstanten sind (siehe die nachfolgende Tab. 176).

Tabelle 176.

Totale und differentielle Quellungswärme der Gelatine[1]).

$\alpha = 87{,}4$; $\beta = 0{,}384$.

a (pro Gramm trockener Gelatine aufgenommene Wassermenge in g	Millimol)	Q (g-Kalorien) (beob.)	Q (berech.)	q
0	0	0	0	228
0,0053	0,29	2,1	1,2	222
0,0168	0,93	5,3	3,7	209
0,0315	1,75	7,0	6,6	195
0,0406	2,25	8,9	8,3	186
0,0514	2,85	10,0	10,3	177
0,0738	4,09	13,1	14,0	160
0,1030	5,71	18,4	18,5	142
0,1070	5,94	19,1	19,0	139
0,1328	7,37	22,2	22,4	126
0,1932	10,7	30,6	29,3	101
0,2420	13,4	33,2	33,8	86

Es steht im Einklang mit der Natur der Quellungswärme als einer Adsorptionswärme, daß die entwickelte Wärmemenge am größten ist, wenn man noch weit vom Quellungsmaximum entfernt ist; dies tritt deutlich zutage, wenn man den Differentialquotienten der Q-a-Kurve, die differentielle Quellungswärme q betrachtet, die gleichfalls in Tab. 176 eingetragen ist. Die differentielle Quellungswärme ist die Wärmemenge, die entwickelt wird, wenn man eine größere Menge trockenen oder gequollenen Gels 1 g Flüssigkeit aufnehmen läßt. Aus Gleichung (1) folgt für q die Formel

$$q = \frac{\alpha\beta}{(\beta + a)^2}\ ^{2}). \qquad (2)$$

[1]) Nach Messungen von *Rosenbohm* (loc. cit., S. 936) berechnet von *Katz* [Kolloidchem. Beiheft. **9**, 92 (1917)].

[2]) Etwa ebensogut bewähren sich nach *Katz* statt der Formeln (1) und (2) die Gleichungen

$$Q = \frac{\varkappa a}{(\lambda + a)^2} \qquad (1')$$

und

$$q = \frac{\varkappa(\lambda - a)}{(\lambda + a)^3}. \qquad (2')$$

Der Maximalwert von q, der auftritt, wenn von einem trockenen Gel die erste Flüssigkeitsmenge gebunden wird, läßt sich berechnen, indem man in Gleichung (2) $a = 0$ setzt, es wird

$$q_0 = \frac{\alpha}{\beta}. \tag{3}$$

Tab. 177 läßt die hohen Werte erkennen, die man für q_0 erhält.

Tabelle 177.
Maximale differentielle Quellungswärme für verschiedene Gele.

Gel	q_0 (in g-Kalorien)	Beobachter
Gelatine	228	*Rosenbohm* [1])
Agar	265	»
Kasein	265	*Katz* [2])
Nuklein	310	»
Zellulose	390	»
Inulin	420	»
Künstliche Stärkekörner .	315	*Rodewald* [3])
Veränderte Holzfasern .	265	*Volbehr* [4])

Zu sehr bemerkenswerten Ergebnissen gelangte *Katz*, als er die Arbeitsfähigkeit quellender Gele mit den Änderungen ihrer Gesamtenergie verglich. Man habe ein mit Wasser gequollenes Gel in einem Zustand 1 mit dem relativen Dampfdruck h_1 und in dem Zustand 2 mit dem relativen Dampfdruck h_2. Die Arbeitsfähigkeit, d. h. der Unterschied in der freien Energie A (auf 1 g berechnet) ist gleich der Differenz der Arbeiten, wenn 1 g Wasser je im Zustande 1 und 2, den vom Quellungsdruck belasteten Stempel hebend, ins Gel tritt; A ist also einfach gleich der Differenz der Quellungsdrucke (das Volum von 1 g = 1 gesetzt), folglich nach Gleichung (6), S. 931

$$A = \mathfrak{P}_1 - \mathfrak{P}_2 = \frac{RT}{MV_0} \ln \frac{h_2}{h_1}. \tag{4}$$

Der Unterschied in der gesamten Energie U ist gleich der Differenz der Wärmetönungen, die man erhält, wenn man die Gele 1 und 2 1 g Wasser aufnehmen läßt, also gleich der Differenz der differentiellen Quellungswärmen

$$U = q_1 - q_2. \tag{5}$$

[1]) Loc. cit., S. 936.
[2]) Kolloidchem. Beiheft. **9**, 70 (1917).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 581 (1900).
[4]) Loc. cit., S. 936.

Tabelle 178.

Vergleich der Unterschiede der freien und der gesamten Energien bei der Quellung verschiedener Gele.

Gel	a pro Gramm trockenes Gel aufgenommene Wassermenge in g	Millimol)	h	A (in g-Kalorien)	U (in g-Kalorien)
Kasein . .	0,011	0.61	0,010		
»	0,029	1,61	0,022	25	44 (36)[1]
»	0,070	3,88	0,176	66	64 (61)
Zellulose . .	0,0195	1,08	0,048		
»	0,0305	1,75	0,208	47	50 (38)
»	0,0410	2,28	0,420	22	23 (23)
Nuklein . .	0,032	1,77	0,022		
»	0,082	4,55	0,176	66	84,5 (74)
»	0,119	6,60	0,410	27	29 (34)

Tab. 178 zeigt, daß U und A nahezu gleich sind. Bei der Unsicherheit, die der Berechnung der Größen anhaftet, ist es nicht ausgeschlossen, daß die Übereinstimmung im Grunde noch besser ist. Die Quellung ist demnach ein Vorgang, bei dem die Änderung der gesamten Energie bei der Aufnahme der Flüssigkeit praktisch vollständig in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann, und zwar auf dem recht unmittelbaren Wege des Quellungsdruckes. Dies rührt daher, daß die Arbeitsfähigkeit nicht auf der kinetischen Energie beruht, mit der die Flüssigkeitsmoleküle das Gel zu durchdringen suchen; eine solche osmotische Energie entspricht nie großen thermochemischen Änderungen. Die Arbeitsfähigkeit stammt vielmehr von der Anziehung der Gelmicellen auf die Moleküle der Flüssigkeit, die bei dem besonderen Bau der Gele unmittelbar zu einer Arbeitsleistung führt, und auf dieser Anziehung beruht natürlich gleicherweise die Wärmetönung. Trotz der Ähnlichkeit zwischen osmotischem Druck und Quellungsdruck liegt hierin ein grundsätzlicher Unterschied zwischen beiden: Der osmotische Druck entsteht infolge einer kinetischen Energie, der Quellungsdruck infolge einer potentiellen.

In der Gleichheit des U und A ähnelt die Quellung anderen Vorgängen in sogenannten kondensierten Systemen, d. h. in Systemen, die keine Gase, sondern nur Flüssigkeiten und feste Stoffe enthalten. Die Gele gleichen in

[1]) Die eingeklammerten Zahlen sind nach der Formel (2′), S. 937 berechnet. Es ist zu bedenken, daß q als Differentialquotient sich nur wenig genau bestimmen läßt, und daß U eine Differenz von zwei q-Werten ist.

dieser Hinsicht den sogenannten idealen konzentrierten Lösungen von *Nernst*, z. B. konzentrierten Lösungen von Schwefelsäure in Wasser. Die oben (S. 924) berührte Ähnlichkeit zwischen den in Wasser quellenden Gelen und der Wasseraufnahme durch Schwefelsäure beruht eben wohl darauf, daß es in beiden Fällen auf die Anziehung der Wassermoleküle einmal durch die Micellen der Gele, das andere Mal durch die Schwefelsäuremoleküle ankommt.

Katz macht mit Recht darauf aufmerksam, wie wichtig diese Gleichheit von U und A für viele Erscheinungen in der Welt der Lebewesen ist. Die Muskeln sind wohl als Maschinen aufzufassen, bei denen eine Phase des Kontraktionsvorganges als Quellung anzusehen ist. In gewissen Phasen der Muskelkontraktion wird nun in der Tat nach *Höber*[1]) ein sehr hoher Prozentsatz — 60% und mehr — der Änderung der Gesamtenergie in mechanische Arbeit umgesetzt; dies läßt sich auf Grund der Gleichheit von U und A durchaus erwarten.

Man ist versucht, aus den Gleichungen

$$U = A$$

und

$$q_1 - q_2 = \mathfrak{P}_1 - \mathfrak{P}_2 = \frac{RT}{MV_0} \ln \frac{h_2}{h_1} \tag{6}$$

eine Gleichung

$$q_1 = \mathfrak{P}_1 = -\frac{RT}{MV_0} \ln h_1 \tag{7}$$

abzuleiten. Dies ist, wie *Nernst*[2]) bei einer anderen Gelegenheit bemerkt, nicht ohne weiteres berechtigt. In h_1 steckt ja der Sättigungsdruck der reinen Flüssigkeit. Damit dehnt man die Gültigkeit der Formel (6), bei der der Sättigungsdruck der reinen Flüssigkeit herausfällt, bis auf Gele beim Quellungsmaximum aus, und es könnte fraglich erscheinen, ob sie dann noch stimmt. Nun bezieht sich die Kritik von *Nernst* auf die eben erwähnten idealen konzentrierten Lösungen, bei denen man durch Anwendung von Formel (7) das ganze Gebiet der verdünnten Lösungen einbegreift. Bei den Gelen ist ihre Anwendung, wie *Katz*[3]) betont, vielleicht weniger bedenklich, weil man bei den begrenzt quellbaren Gelen es eben doch für möglich halten darf, daß sie im Quellungsmaximum gültig bleibt Denn auch dort — oder wenigstens bis dicht an dies Maximum heran — gilt die Formel (2), (S. 927), nach der sich der Quellungsdruck in seiner

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 738 (1913).
[2]) Lehrb. d. physik. Chemie. 7. Aufl. S. 164.
[3]) Kolloidchem. Beiheft. **9**, 144 (1917).

Abhängigkeit von der Konzentration so durchaus von dem osmotischen Druck in Lösungen unterscheidet.

Gleichung (7) mag deshalb mit *Katz* als gültig angenommen werden. Er zieht aus ihr Folgerungen über den Zusammenhang zwischen dem Quellungsdruck und dem wärmeenergetischen Verhalten, die sich durchaus bestätigen. Für q gilt Gleichung (2), S. 937,

$$q = \frac{\alpha\beta}{(\beta + a)^2}.$$

Nach (7) sollte sich eine gleiche Formel für $\mathfrak{P}$ bewähren. In der Tat ist sie mit der Gleichung (3), S. 928 wesensgleich, denn der Quellungsexponent $\mathfrak{k}$ liegt meist zwischen 2 und 3. Daß er nicht streng gleich 2, ist kein Widerspruch, weil ja nach Gleichung (2') siehe Anmerkung 2, S. 937 q sich auch durch eine Gleichung ausdrücken läßt, in der $(\lambda + a)$ in der dritten Potenz im Nenner vorkommt. Da sich Q und q in weitem Umfange durch die Gleichungen (1) und (2) wiedergeben lassen, unter Verwendung der gleichen Exponenten, so folgt daraus weiter, daß sich der Quellungsexponent $\mathfrak{k}$ nur wenig von Gel zu Gel und von Flüssigkeit zu Flüssigkeit unterscheiden sollte. Dies ist ja auch tatsächlich der Fall (vgl. S. 928).

Setzt man den Wert von $\mathfrak{P}$ aus Gleichung (6) (S. 931) in (7) ein, so erhält man die Gleichung

$$\frac{RT}{MV_0} \ln h = -\frac{\alpha\beta}{(\beta + a)^2}, \tag{8}$$

die die h-a-Kurve wiedergibt (siehe Fig. 128). Ob ein Wendepunkt eintritt oder nicht, hängt von dem Verhältnis

$$\frac{\alpha}{\beta} = q_0$$

ab. Für den Wendepunkt gilt

$$\frac{d^2h}{da^2} = \frac{2MV_0}{RT} q - 3 = 0. \tag{9}$$

Da q stets positiv ist und in q_0 seinen Maximalwert hat, so durchläuft für Wasser als quellend wirkende Flüssigkeit die Kurve einen Wendepunkt, wenn

$$q_0 > \frac{3RT}{2MV_0} = 48$$

ist. Der Anstieg der h-a-Kurve ist um so steiler, der Wendepunkt um so ausgesprochener, je größer q_0 ist.

Die Wendepunktsabszisse hat bei derselben quellend wirkenden Flüssigkeit und verschiedenen Gelen den gleichen Wert; denn nach den Gleichungen (7) und (9) gilt für den Wendepunkt

$$q = -\frac{RT}{MV_0} \ln h = \frac{3RT}{2MV_0},$$

also für Wasser

$$\ln h = -1{,}5$$

und

$$h = 0{,}22.$$

Die von *Katz* gemessenen h-a-Kurven zeigen in der Tat, daß der Wendepunkt ungefähr bei diesem Dampfspannungswert liegt.

Bezüglich einiger weiterer Folgerungen ähnlicher Art sei auf die von *Katz*[1]) angestellte Erörterung verwiesen.

Es sei noch betont, daß diese Betrachtungen fraglos in weitem Umfange auch für die Adsorption von Gasen und Dämpfen in nicht quellbaren Gelen gelten. Wenn sie früher nicht erörtert wurden, so lag dies daran, daß man bei diesen nicht die Möglichkeit hat, die Änderungen der freien Energie zu messen, und daß man deshalb die mannigfachen Folgerungen nicht prüfen konnte.

Selbstverständlich lassen sich auch alle die thermodynamischen Überlegungen anstellen, wie sie schon zum Teil früher bei der Adsorption berührt wurden (vgl. S. 182). Die Quellungswärme läßt sich mit dem Temperaturkoeffizienten des Dampfdruckes der Gele verknüpfen, ähnlich wie die Adsorptionswärme mit dem Temperaturkoeffizienten der Adsorption durch Gleichung (2), S. 182 verbunden ist. Ausgedehntere Messungen über die Änderungen des Dampfdruckes gequollener Gele mit der Temperatur liegen nicht vor. Da die Quellungswärme eine positive Wärmetönung ist, so nimmt die Quellung mit steigender Temperatur ab. Es ist nicht leicht, diese Änderung der Quellung mit steigender Temperatur zu verfolgen, da sich dabei das Peptisieren der Gele immer störender geltend macht. Daher lassen sich kaum Versuche anführen, bei denen zuverlässig die Veränderung der Quellbarkeit, etwa des Quellungsmaximums mit der Temperatur gemessen worden wäre. Einige Messungen von *Arisz*[2]) über die Quellung der Gelatine bei 10 und 20° sind nicht zu verwenden, weil ja gerade bei der Gelatine fraglich ist, ob sie überhaupt begrenzt quillt und nicht bei jeder Temperatur schließlich einem Solzustand zustrebt.

---

[1]) Kolloidchem. Beiheft. 9, 111 u. folg. (1917).

[2]) Loc. cit., S. 900.

Die Änderung der Quellungswärme selbst mit der Temperatur hängt davon ab, wie stark die spezifische Wärme des gequollenen Gels von dem additiv aus der spezifischen Wärme des trockenen Gels und der reinen Flüssigkeit berechneten Werte abweicht. Im allgemeinen ist diese Abweichung und damit die Veränderlichkeit der Quellungswärme mit der Temperatur gering.

Da sich beim Quellen das Volum im ganzen verringert, so wird gemäß dem Prinzip von *van 't Hoff* und *Le Chatelier* die Quellung von steigendem Druck begünstigt. Natürlich handelt es sich hierbei darum, daß das gequollene Gel völlig von Wänden umschlossen ist und von einem Stempel gedrückt wird, der für die Flüssigkeit undurchlässig ist. Ist dies nicht der Fall, so hat man eine Pressung und die ganz anderen Verhältnisse, die eben beim Quellungsdruck herrschen.

Die Ähnlichkeit zwischen Quellungsdruck und osmotischem Druck äußert sich auch darin, daß infolge des Quellungsdrucks die in einem Gel enthaltene Flüssigkeit einen niedrigeren Gefrierpunkt hat als die reine Flüssigkeit. Es gilt nach *Polanyi*[1]) für die Schmelzpunktserniedrigung Δ

$$\Delta = \frac{\mathfrak{P} V_0 T_0}{Q' + S}. \tag{10}$$

Hier sind V_0, T_0 und S spezifisches Volum, Schmelzpunkt und die auf das Gramm Flüssigkeit bezogene Schmelzwärme der reinen Flüssigkeit; Q' ist die auf das Gramm Flüssigkeit bezogene totale Quellungswärme. Die Gleichung gilt in dieser Form nur für kleine Quellungsdrucke und Gefrierpunktserniedrigungen unmittelbar in der Nähe des Quellungsmaximums. Wollte man sie auch bei größeren Drucken anwenden, so müßte man die Temperaturabhängigkeit von Quellungs- und Schmelzwärme berücksichtigen und integrieren. Die so bewirkte Gefrierpunktserniedrigung kann beträchtlich sein. Eine angenäherte Berechnung kann man auf Grund der Angaben von *Katz* durchführen. Für Kasein hat er sowohl die Dampfdruckisotherme wie die Quellungswärme bestimmt. Bei einem $a = 0{,}011$ g ist der relative Dampfdruck 0,01, der Quellungsdruck nach Formel (6), S. 931 etwa 6070 Atmosphären. Da die Quellungswärme für den Wert $a = 0{,}011$ nicht gemessen worden ist, muß man ihn auf Grund der Formel (1), S. 937 berechnen — für Kasein waren die Werte $\alpha = 3{,}83$ und $\beta = 0{,}145$; es ergibt sich ein $Q = 2{,}701$ Kal., ein $Q' = 245{,}5$ Kal. Vernachlässigt man den Umstand, daß diese Messungen bei Zimmertemperatur

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 627 (1914).

und nicht bei 0° ausgeführt sind, so ergibt sich eine Gefrierpunktserniedrigung von 120°.

Man darf damit rechnen, daß dieser Umstand zum Teil daran schuld ist, daß wasserarme organisierte Gebilde, wie Samen, Bakterien u. dgl., sehr niedrige Temperaturen, wie die der flüssigen Luft, ohne Beeinträchtigung ihrer Lebensfähigkeit zu ertragen vermögen[1]). Wichtiger als dieser statische Einfluß ist allerdings wahrscheinlich ein kinetischer: die Wassermoleküle sind so gebunden und in amikronischen Kapillaren gelagert, daß die zum Entstehen eines kleinsten Eiskristalls erforderliche Moleküllage überaus viel seltener eintritt als in der freien Flüssigkeit. Die Überkaltung ist viel stärker.

In den bisherigen Betrachtungen wurden die Verhältnisse vereinfacht, indem stillschweigend angenommen wurde, daß sich die Gele aus Micellen einer Art zusammensetzen, daß sie monodispers sind. In Wirklichkeit liegt alles viel verwickelter, wenigstens bei vielen Gelen, besonders bei den meist untersuchten Gelatinegelen. Diese sind zweifellos polydispers, was sowohl das Quellungsgleichgewicht wie die Quellungsgeschwindigkeit merklich beeinflußt. Hierauf kann erst etwas näher eingegangen werden, wenn das polydisperse Verhalten bei der Umwandlung von Gelatinesolen in Gele näher betrachtet worden ist (vgl. S. 975).

Die Adsorption durch Gele.

Die Quellung der Gele in reinen Flüssigkeiten kennt man namentlich dank der Untersuchungen von *Katz* verhältnismäßig genau. Sehr unsicher werden aber unsere Kenntnisse, sobald es sich um die Quellung in Lösungen handelt. Die Ursachen hierfür sind mannigfach. Eine ist unverkennbar, nämlich, daß es bei der Bindung an die Micellen stark auf den Wettbewerb ankommen wird zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und denen des gelösten Stoffes. Die Adsorption des Lösungsmittels macht sich in einem ganz anderen Maßstabe geltend als bei der Adsorption durch nicht quellbare Adsorbentien. Es muß deshalb, ehe man sich der Quellung in Lösungen zuwendet, die Adsorption durch Gele in einigen Hinsichten betrachtet werden.

Bezüglich der Adsorption durch nichtelastische Gele ist wenig Neues hinzuzufügen, sind ja doch die Adsorbentien, die besonders eingehend erörtert wurden, wie die Kohle, Kaolin u. a. m., nichts anderes als nicht-

---

[1]) Siehe darüber z. B. *Pfeffer*, Pflanzenphysiologie. 2. Aufl. S. 297 u. folg. (1904).

elastische Xerogele. Es sei daran erinnert, daß nach den Versuchen von *Patrick*[1]) die Adsorption von Kohlensäure und Schwefeldioxyd durch trockene Kieselsäuregele durchaus den Regeln der Adsorption folgt. Auch hier macht sich bei höheren Drucken unterhalb der kritischen Temperatur die Verdichtung des Gases als Flüssigkeit in den Kapillaren bemerkbar. Der Schluß auf die Dicke der Kapillaren ist anscheinend beim SO_2 nicht so bündig wie bei den von *J. S. Anderson* benutzten Flüssigkeiten (vgl. S. 917), vielleicht weil die Dicke der Adsorptionsschicht in der Nähe der kritischen Temperatur größer und veränderlicher ist als in größerer Entfernung wie bei jenen Flüssigkeiten. Nach der Formel (1), S. 914 berechnet man ja nicht unmittelbar den Radius der Kapillaren, sondern den Krümmungsradius des Meniskus. Beide Größen fallen nur zusammen, wenn die Dicke der Adsorptionsschicht nur einen kleinen, zu vernachlässigenden Bruchteil des Kapillarendurchmessers ausmacht. Die Aufnahme des Ammoniaks durch Kieselsäuregele (*Patrick*[1])) entspricht nicht völlig einer Adsorption; die Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung deutet auf eine Sorption, wohl auf eine chemische Wechselwirkung, hin.

Ähnliches gilt für die Adsorption in Lösungen. Qualitative Versuche von *Zsigmondy*[2]) zeigen, daß Kieselsäuregele Farbstoffe unverkennbar adsorbieren, und zwar scheinen, wie es der negativen Ladung der Kieselsäure entspricht, saure Farbstoffe schwach und glatt umkehrbar, basische stark und wohl in einer Austauschadsorption aufgenommen zu werden.

Bei der Adsorption durch diese Gele macht sich nun ihr feinkapillarer Bau bemerkbar. Er ist ja auch die Ursache, daß man solche Gele als Ultrafilter benutzen kann (vgl. S. 518), und diese Ultrafilterwirkung ist nun auch für die Adsorption von Belang; denn nur solche gelösten Stoffe, deren Moleküle klein genug sind, um unbeschränkt in alle Kapillaren zu dringen, werden das Gel gleichmäßig durchsetzen und gemäß der Gesamtgrenzfläche — äußerer wie innerer — adsorbiert werden Die großen Moleküle hochmolekularer Stoffe und die Micellen kolloider Lösungen werden dazu nicht imstande sein: Sie werden schon an der Grenze des Gels zurückgehalten, während das Wasser allein in die Tiefe dringt. Dies konnte *Zsigmondy*[3]) an Kieselsäuregelen gut beobachten: Die Teilchen eines Silbersols überzogen nur die Oberfläche des Gels mit einem Silberspiegel. Ebenso wurden

[1]) Loc. cit. S. 170.

[2]) Kolloidchemie 3. Aufl. S. 235. Ferner auch *Tschermak*, Zeitschr. f. physik. Chem. **53**, 349 (1905), *Herm. Ambronn*, mitgeteilt bei *E. Küster*, Ber. d. deutsch. botan. Ges. **15**, 136 (1917).

[3]) Kolloidchemie, 3. Aufl. S. 236.

Eisenhydroxyd, Benzopurpurin und Kasein nur an der Oberfläche gespeichert. Diese Versuche beleuchten nochmals klar den schon früher (vgl. S. 230) erwähnten Umstand, daß es bei der Adsorption hochmolekularer Stoffe durch Adsorbentien wie Kokosnußkohle u. dgl. darauf ankommt, ob die Poren grob genug sind, daß die innere Grenzfläche von den gelösten Molekülen erreicht wird (vgl. auch S. 295).

Erheblich andere Verhältnisse können bei den quellbaren Gelen auftreten. Nicht bei der Gasadsorption; diese gehorcht, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, den sonst bekannten Gesetzmäßigkeiten[1]). Wohl aber bei der Adsorption in Lösung. Die quellbaren Gele sind Adsorbentien, bei denen häufiger als sonst eine negative Adsorption beobachtet worden ist. Der alte, vielfach genannte Versuch von *Ludwig*[2]) — Schweinsblase in einer gesättigten kalten Kochsalzlösung kann die Konzentration derartig erhöhen, daß das Salz auskristallisiert — ist ein Beispiel für eine solche Adsorption. Die gleiche Beobachtung beschreibt *Dumanski*[3]) mit Gelatine in einer K_2SO_4-Lösung. Weitere hat *R. O. Herzog*[4]) erwähnt: Bei der Adsorption von Dextrose durch schwach chromiertes Hautpulver steigt die Drehung merklich; ebenso nimmt bei der Adsorption durch dasselbe Adsorbens die Konzentration einer Ovalbuminlösung in neutraler Lösung um etwa 7% zu; bei der Adsorption einer Dextroselösung durch gegerbte Gelatine wurde ein Ansteigen der Konzentration von 27,8 auf 30,7% beobachtet. Ebenso ist es nach *Mc Bain*[5]) als eine negative Adsorption aufzufassen, wenn beim Aussalzen einer Seifenlösung mit Alkali die Konzentration an Alkali zunimmt, weil die sich ausscheidende Gallerte von Seife (oder saurer Seife) der Lösung so viel Wasser entzieht.

Herzog neigt der Ansicht zu, es sei für das Auftreten der negativen Adsorption wesentlich, daß das Gel weitgehend halbdurchlässig sei, den Wassermolekülen den Durchtritt gewähre, nicht aber den Molekülen der gelösten Stoffe, und sieht es als einen Beleg dafür an, daß bei den obenerwähnten Versuchen nur mit Formaldehyd gegerbte, also weniger durch-

---

[1]) Siehe z. B. über die Adsorption verschiedener Gase durch Kautschuk *Reychler* [Journ. Chim. Phys. **8**, 3, 627 (1910)]; *Austerweil* [Compt. rend. **154**, 196 (1912)] u. a.

[2]) Pogg. Ann. **78**, 320 (1849); Zeitschr. f. rationelle Medizin von *Henle* u. *Pfeufer* **8**, 19 (1849).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 559 (1907).

[4]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **57**, 315 (1908); *R. O. Herzog* u. *Adler*, Kolloidzeitschr. **2**, II. Supplem., S. III (1908). Siehe auch *Berczeller*, Biochem. Zeitschr. **90**, 290 (1918) (Negative Adsorption von Zucker durch Stärke und Serumalbumin).

[5]) *Mc Bain* u. Frl. *Taylor*, Journ. Chem. Soc. **115**, 1300 (1919).

lässige Gelatine die negative Adsorption zeigte, nicht die ungegerbte. Aber nach *Stiasny*[1]) trifft dies nicht allgemein zu: die negative Adsorption in einer Eieralbuminlösung mit nichtchromiertem Hautpulver als Adsorbens ist stärker als mit chromiertem Hautpulver. Es ist nun durchaus wahrscheinlich, daß bei diesen Gelen auch dann eine negative Adsorption vorkommt, wenn der gelöste Stoff unbehindert an die innere Grenzfläche gelangt. Die Adsorption des Wassers ist bei diesen hydrophilen Gelen eben sehr stark, und es ist daher möglich, daß man in das Konzentrationsgebiet hineingelangt, in dem die Wassermoleküle bevorzugt vor den Lösungsmolekülen aufgenommen werden (siehe Fig. 35, S. 243).

Natürlich begegnet man bei vielen Stoffen und kleinen Konzentrationen der regelrechten positiven Adsorption; sie folgt nach Versuchen von *Herzog* und seinen Mitarbeitern[2]), die namentlich an Hautpulver ausgeführt wurden, weitgehend den Adsorptionsgesetzen. In anderen Fällen, z. B. bei der Aufnahme von Salzsäure durch Hautpulver, scheinen rein chemische Vorgänge zu überwiegen[3]).

Hier hätte sich eine Betrachtung der Färbung, Gerbung und verwandter Erscheinungen anzuschließen, bei denen die Adsorption durch quellbare Gele eine wichtige Rolle spielt. Da aber dabei die Frage nach der Anordnung und Formart der Micellen nicht belanglos ist, wird auf diese Erscheinungen erst später (vgl. S. 1039) eingegangen werden.

Die Quellung in Lösungen.

Die verhältnismäßig geringe Kenntnis über die Adsorption der Moleküle des Lösungsmittels und gelösten Stoffes durch quellbare Gele ist nicht die einzige Schwierigkeit, die das Verständnis der Quellung in Lösungen beeinträchtigt. Die rein versuchsmäßigen Schwierigkeiten sind gleichfalls groß. So gelang es *E. Posnjak*[4]) nicht, mit dem oben beschriebenen Quellungsmesser den Quellungsdruck der Gelatine in wäßrigen Lösungen von Salzen zu messen: Die Peptisierbarkeit der Gelatine, schon in reinem Wasser merklich, wird so stark — auch bei einer Lösung von Na_2SO_4 —, daß man aus der beobachteten Volumänderung nicht auf die aufgenommene Wassermenge schließen konnte. Bei einem Salz wie Rhodankalium war das Peptisieren derart, daß in einer doppelt normalen Lösung die Gelatine-

[1]) Aus »Der Gerber« 1909; zit. nach Kolloidzeitschr. **6**, 57 (1910).

[2]) Loc. cit. S. 946, ferner *R. O. Herzog* u. *Rosenberg*, Kolloidzeitschr. **7**, 222 (1911).

[3]) Siehe z. B. *Kubelka*, Kolloidzeitschr. **19**, 172 (1916); **23**, 57 (1918).

[4]) Kolloidchem. Beiheft **3**, 440 u. folg. (1912).

scheibe in wenigen Stunden völlig aus der Tonzelle kolloid herausgelöst war[1]). Die Messungen, auf denen man bisher fußen zu können glaubte[2]), wurden so angestellt, daß man sich begnügte, das Quellungsmaximum in den Salzlösungen zu bestimmen. Es wurde also die gewogene Gelatineplatte in die Salzlösungen getaucht und unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln von Zeit zu Zeit die Gewichtszunahme bestimmt und auf das schließliche Gleichgewicht extrapoliert. Ich kann nicht anders als vermuten, daß auch hier die Gewichtsverluste durch das Peptisieren des Gels diese Messungen fälschen[3]). Sie werden deshalb nur mit allem Vorbehalt hier erörtert. Kaum eine Untersuchung würde unsere Kenntnis biologischer Vorgänge so fördern, wie eindeutige Messungen über die Beeinflussung der Quellung in Wasser durch gelöste Fremdstoffe, namentlich Elektrolyte; Messungen des Quellungsdrucks wären zuverlässiger als solche des Quellungsmaximums allein. Selbstverständlich müßte die Verteilung des gelösten Stoffes zwischen Gel und Außenflüssigkeit stets mitbestimmt werden. Und ganz besonders wäre auf die Abhängigkeit von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration zu achten, da deren Einfluß oft entscheidend ist..

Ein weiteres Verfahren, das qualitativ oder halbquantitativ ein befriedigendes Bild von der Quellung in Lösungen gibt, wird von *M. H. Fischer*[4]) vielfach angewandt: Das gepulverte Gel wird in einem mit einer Teilung versehenen Reagenzrohr mit der quellend wirkenden Flüssigkeit übergossen. Es quillt zu einer gallertigen Masse an, und die Höhe, zu der es

---

[1]) Auch *M. H. Fischer* [Kolloidzeitschr. **17**, 1 (1916)], ferner *M. H. Fischer* u. *Coffman* [Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 303 (1918)] betonen, daß Quellen und Peptisieren voneinander unabhängig sind.

[2]) *Hofmeister*, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. **28**, 210 (1891); ferner **27**, 395 (1890); *Pauli*, Pflüg. Archiv **67**, 219 (1897); **71**, 1 (1898); *Spiro*, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 276 (1904); *Wo. Ostwald*, Pflüg. Archiv **108**, 563 (1905); **111**, 581 (1906); *R. Ehrenberg*, Biochem. Zeitschr. **53**, 356 (1913); *M. H. Fischer* u. Frl. *Sykes*, Kolloidzeitschr. **14**, 215 (1914); **16**, 129 (1915); Frl. *Hooker* u. *M. H. Fischer*, ebendort **26**, 49 (1920); *M. H. Fischer* u. Frl. *Hooker*, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 272 (1918); *M. H. Fischer* u. *Benzinger*, ebendort **40**, 292 (1918); *Lenk*, Biochem. Zeitschr. **73**, 15, 58 (1916); *Tolman* u. *Stearne*, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 264 (1918); *Tolman* u. *Bramwell*, ebendort **41**, 1503 (1919).

[3]) *Wo. Ostwald* (loc. cit., unter [2])) erörtert wohl mehrfach diese Fehlerquelle. Es scheint aber nicht geprüft worden zu sein, wie groß eigentlich die peptisierte Menge ist, und ob sie nicht genügt, um die erhaltenen Ergebnisse stark zu beeinträchtigen.

[4]) *M. H. Fischer* u. Frl. *Moore*, Amer. Journ. of Physiol. **20**, 230 (1907); Kolloidzeitschr. **5**, 197 (1909); *M. H. Fischer*, Pflüg. Archiv **125**, 99 (1908); ferner *M. H. Fischer*, Das Ödem. Dresden 1910. S. 22 u. folg.

steigt, ist ein Maß für die aufgenommene Flüssigkeitsmenge. *Lüers* und *M. Schneider*[1]) zeigen, daß dieses Verfahren weitgehend mit dem von *Hofmeister* übereinstimmt. Mit beiden steht auch ein drittes, von *Wo. Ostwald*[2]) benutztes Verfahren im Einklang; bei diesem mißt man die Veränderung der im Viskosimeter bestimmten Durchflußgeschwindigkeit, die eine Flüssigkeit erfährt, wenn suspendierte, quellbare Teilchen in ihr aufquellen.

Die Quellung der Gelatine ist im höchsten Grade abhängig von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration[3]). Sie hat nach *Chiari*[4]) ein Minimum im isoelektrischen Punkt der Gelatine, also in einem p_H[5]) von 4,7, und wächst stark zunächst sowohl bei Zunahme der $H^{\cdot}$- wie der OH'-Ionenkonzentration. So kommt es, daß ein mit Säure oder Alkali befeuchtetes, angequollenes Gel, in reines Wasser gebracht, viel stärker quillt als ein nicht derart vorbehandeltes. Aus den älteren Versuchen schien hervorzugehen, daß sich bei verschiedenen Säuren die lyotrope Folge bemerkbar macht. Dies trifft nach neueren Untersuchungen von *J. Loeb*[6]) nicht oder nur ganz bedingt zu, und die Veränderlichkeit in diesem Sinne verwischt sich völlig, wenn man die Abhängigkeit von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration berücksichtigt, und zwar der im Gel selbst herrschenden. Er verfolgte die Quellung der Gelatine in verschiedenen Säuren nach einem Verfahren, das dem von *M. H. Fischer* ähnlich war, achtete aber, wie gesagt, besonders auf die Abhängigkeit von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration im Gel selbst. — Sie wurde in der Weise bestimmt, daß man das Gel, das sich mit der Säure ins Gleichgewicht gesetzt hatte, vorsichtig auf einem Filter auswusch, dann durch Erhitzen in einem Überschuß von Wasser löste und in diesem Sol die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration maß. — Es ergab sich nun, daß die Quellung von ihrem Minimum beim isoelektrischen Punkt aus mit wachsender $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration bis zu einem Maximum bei einem $p_H = 3{,}2$ anstieg und dann wieder sank. Die Kurven für Salpetersäure, Trichloressigsäure, Salzsäure, Phosphor-

---

[1]) Kolloidzeitschr. **28**, 1 (1921).

[2]) Pflüg. Arch. **108**, 586 (1905); Kolloidzeitschr. **12**, 213 (1913).

[3]) An Gelatine von *Spiro* [Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 276 (1904)] und *Wo. Ostwald* (loc. cit., S. 948), an Gelatine und Fibrin von *M. H. Fischer* (loc. cit., S. 948) nachgewiesen.

[4]) Biochem. Zeitschr. **33**, 167 (1911).

[5]) Diese Werte sind bekanntlich [siehe *Sörensen*, Biochem. Zeitschr. **21**, 134 (1904)] die mit den umgekehrten Vorzeichen versehenen Exponenten, mit denen man die Basis 10 potenzieren muß, um die in der betreffenden Lösung herrschende $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration zu erhalten.

[6]) Journ. of General Physiol. **3**, 247 (1920).

säure und Oxalsäure deckten sich praktisch, die für Schwefelsäure lag merklich tiefer, aber das Maximum befand sich bei der gleichen $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration. Essigsäure gab eine etwas abweichende Kurve, die Quellung stieg stärker, anscheinend auch über das gewöhnliche Maximum hinaus.

Man könnte denken, daß die salzartige Verbindung von Gelatine mit H_2SO_4 weniger dissoziiert ist als die Verbindungen der Gelatine mit den anderen Säuren, und daß die Quellung in H_2SO_4 dann geringer ist, weil ja das Wasseraufnahmevermögen mit der Menge der vorhandenen Ionen verknüpft ist. Aber eine Untersuchung der Leitfähigkeit ergab, daß die Unterschiede in der Leitfähigkeit — in ihrer Abhängigkeit von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration — bei Gelatine-Schwefelsäure-, Gelatine-Oxalsäure- und Gelatine-Salzsäurelösungen sehr gering sind, daß sie also das stark abweichende Verhalten der H_2SO_4 bei der Quellung nicht erklären. Ebensowenig läßt sich die Abnahme der Quellung unterhalb eines $p_H = 3{,}2$ damit deuten, daß die Dissoziation der Verbindung Gelatine-Säure bei höheren Säurekonzentrationen zurückgedrängt wird; die Leitfähigkeit läßt nichts Derartiges erkennen[1]).

Wohl aber besteht ein Parallelismus zwischen der Quellungskurve in ihrer Abhängigkeit von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration und der des osmotischen Drucks von säurehaltigen Gelatinesolen von der gleichen Größe[2]). Dieser Zusammenhang läßt sich noch nicht zuverlässig erklären. *J. Loeb* vermutet, daß die Abnahme des osmotischen Drucks bei den größeren $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen wie die Abnahme, die er durch Neutralsalze erfährt, mit den elektrosmotischen Vorgängen verknüpft sind, die in ganz ähnlicher Weise auftreten, wenn keine Gelatinelösung, sondern nur die Säure- oder Salzlösung das Innere des zur Osmose dienenden Kollodiumsacks füllt.

Ähnlich war das Verhalten der Gelatine bei der Quellung in alkalischer Lösung; auch dort ein merklicher Unterschied zwischen den Alkalien mit ein- und denen mit zweiwertigem Kation.

Was die Quellung in Salzlösungen betrifft, so liegen noch keine Messungen vor, in denen die Quellung bei konstanter $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration verglichen worden wäre. Die nachfolgenden Angaben können also nur mit Vorsicht verwandt werden. Die lyotrope Folge der Ionen macht sich bemerkbar. Dies äußert sich einmal bei den Anionen: in Rhodanid-[3]) und Jodidlösungen

[1]) *J. Loeb*, loc. cit. S. 949.

[2]) *J. Loeb*, ebendort **1**, 559 (1918—19); **2**, 273 (1920); **3**, 85 (1920).

[3]) Siehe *Meusel*, Über die Quellkraft der Rhodanate und die Quellung als Ursache fermentartiger Reaktionen. Gera 1886.

quellen viele Gele stärker als in Chloridlösungen, in diesen wieder stärker als in Sulfatlösungen. Weniger eindeutig läßt sich sagen, in welcher Richtung sich die Quellung von Salzlösungen von der in reinem Wasser unterscheidet. Aus den Versuchen von *Hofmeister* — namentlich den an Schweinsblase angestellten — und den von *Wo. Ostwald* an Gelatine ausgeführten scheint hervorzugehen, daß, verglichen mit reinem Wasser, Sulfate die Quellung benachteiligen, Chloride, Nitrate, Bromide sie begünstigen. Hier könnte allerdings die erwähnte Fehlerquelle des Peptisierens störend wirken: Sollten Sulfatlösungen nur wenig stärker quellend wirken als reines Wasser, sie aber andererseits stärker peptisieren als dieses, so könnte sehr wohl die quellende Wirkung scheinbar unter die des Wassers herabgedrückt werden. Vielleicht sprechen aber Versuche von *Dumanski*[1]), bei denen er die elektrische Leitfähigkeit von Salzlösungen in Gelatinegelen maß und die allerdings der Ergänzung recht bedürfen, für einen Gegensatz zwischen Chloriden und Sulfaten oder richtiger zwischen KCl und K_2SO_4. Denn er fand eine deutlich negative Adsorption bei K_2SO_4, das die Quellung jedenfalls nur wenig fördert, in gewisser Weise hemmt, während das quellungsbegünstigende KCl keine solche negative Adsorption zeigte.

Wo. Ostwald beschreibt eine recht verwickelte Abhängigkeit des Quellungsmaximums von der Elektrolytkonzentration, z. B. mit einem Maximum bei $NaNO_3$ und NH_4NO_3, einem Maximum und darauf folgendem Minimum (bei wachsender Elektrolytkonzentration) bei KCl. Auch diese Ergebnisse möchte man erst als sicher gelten lassen, wenn man weiß, daß sie nicht durch das Übereinanderlagern von quellender und peptisierender Wirkung hervorgerufen sind. *Lenk*[2]) hat einen derartig verwickelten Zusammenhang zwischen Quellung und Elektrolytkonzentration nicht beobachtet. Vielleicht ist bei den von ihm verwandten schwereren Gelplatten die Fehlerquelle des Peptisierens geringer. Allerdings kann man seine Ergebnisse mit denen von *Wo. Ostwald*, wie dieser mit Recht betont[3]), nicht ohne weiteres vergleichen, weil er nicht mit trockenen, sondern mit stark in Wasser angequollenen Platten gearbeitet und das Quellungsmaximum im allgemeinen nicht abgewartet hat.

Die lyotrope Kationenfolge erscheint weniger ausgeprägt.

Besonders wichtig ist die Frage nach der Quellung in Elektrolytgemischen, denn es ist nicht ausgeschlossen, daß die Eigentümlichkeiten der biologischen Salzwirkungen, wie sie auf S. 891 betrachtet wurden, vielfach auch darauf beruhen, daß beim Verschieben von Quellungsgleichgewichten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 553 (1907).
[2]) Loc. cit., S. 948.
[3]) Biochem. Zeitschr. **77**, 329 (1916).

antagonistische Ionenwirkungen auftreten. Tatsächlich beobachtet man bei der Quellung in Elektrolytgemischen derartige Wirkungen. So wird, wie *M. H. Fischer*[1]) und *Pauli* und *Handovsky*[2]) gezeigt haben, die starke Quellung des Fibrins und der Gelatine in Säuren durch Zusatz von Neutralsalzen herabgesetzt, offenbar, weil jetzt ein Wettbewerb um das Wasser zwischen Ionen und quellenden Stoffen eintritt. Dem entspricht die weitgehende Lyotropie dieser Beeinflussung: additive Wirkung der Ionen, Hervortreten und deutliche lyotrope Reihe der Anionen. Daß die lyotrope Folge der Kationen und Anionen oft verschränkt erscheint, ist nicht überraschend, da die Messungen vielfach kaum streng vergleichbar sind. Es wurde etwa *HCl* als quellende Säure genommen; der Zusatz eines Salzes mit anderem Anion bedingt durch doppelten Umsatz die Gegenwart einer zweiten Säure, die nicht ebenso stark quellend wirkt wie *HCl*. Um die Kationen zu vergleichen, müßte man das Salz im Gemisch mit derjenigen Säure verwenden, die das gleiche Anion hat. Um die Anionen zu vergleichen, hätte man Gemische von Säuren benutzen müssen. Versuche von *Lenk* an Elektrolytgemischen erscheinen mir aus den S. 951 angeführten Gründen nicht recht einwandfrei zu sein.

Der Einfluß der Elektrolyte auf die Quellung in Säuren ist so erheblich, daß eine sorgfältig von Elektrolyten gereinigte Gelatine weit empfindlicher gegen eine kleine Erhöhung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration des Wassers ist, als die gewöhnliche Gelatine des Handels. Bei der gereinigten macht sich bereits der CO_2-Gehalt des destillierten Wassers in einer stärkeren Quellung geltend, verglichen mit der Quellung in Leitfähigkeitswasser (*Chiari*[3]).

Schon früher wurde bei der Koagulation von Solen, wie dem *Odénschen* Schwefelsol oder dem Lezithinsol (vgl. S. 890), ein Ionenantagonismus beschrieben, der mit der Hydratation zusammenhing. Der hier bei der Quellung beobachtete dürfte auf ähnlichen Gründen beruhen wie jener.

M. H. Fischer[4]) neigt der Anschauung zu, daß die Aufnahme des Wassers durch das Protoplasma der Zelle häufig, wenn nicht ganz überwiegend, auf eine Quellung von Eiweißstoffen zurückzuführen ist, weniger auf eine osmotische Wirkung infolge halbdurchlässiger Membranen. Die Ähnlichkeit in der Aufnahme des Wassers in Lösungen verschiedener Säuren durch Froschmuskeln und Tieraugen ist in der Tat so groß, daß man in diesen Fällen kaum an einer Quellung zweifeln wird. Das schließt natür-

[1]) Loc. cit., S. 948; ferner *Upson* u. *Calvin*, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1295 (1915).

[2]) Biochem. Zeitschr. **18**, 340 (1909); **24**, 239 (1910).

[3]) Loc. cit. S. 949.

[4]) Namentlich: Das Ödem. Dresden 1910.

lich nicht aus, daß man es in anderen Fällen mit mehr oder weniger rein osmotischen Wirkungen zu tun hat. Auf Grund der starken Quellung der Eiweißstoffe in Säuren versucht *M. H. Fischer* eine Reihe von Krankheitserscheinungen, z. B. die Ödeme der Herz- und Nierenkranken, zu erklären: Er nimmt außergewöhnliche Säurebildung in den betreffenden Geweben an, die eine sehr starke Quellung zur Folge hat. Es ist aber fraglich, ob diese Erklärung in ihrer allgemeinen Form zutrifft: Einmal beobachtet man die Säurebildung bei den betreffenden Krankheiten nicht und ferner sind die Veränderungen, die die in Frage kommenden Organe bei Ödemen erfahren, andersartig als bei der Säurequellung[1]).

Auch der Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Quellung ist zu berücksichtigen. Stark hydroxylhaltige Stoffe, wie die Zucker, bei denen man mit einem ausgesprochenen Wasserbindungsvermögen zu rechnen hat, scheinen die Quellung wieder zu benachteiligen. Versuche in dieser Richtung stammen von *Hofmeister*. Die Säurequellung in Fibrin wird nach *M. H. Fischer*[2]) durch Stoffe wie Glyzerin, Harnstoff, Dextrose, Saccharose u. a. nicht beeinflußt, während die Quellung der Gelatine in Salzsäure durch Harnstoff deutlich begünstigt wird[3]).

Kolloide Lösungen sind im allgemeinen ohne merkbaren Einfluß auf die Quellung. Dies gilt nach *Spiro*[4]) für Gelatine in einem As_2S_3-Sol u. a. m. Das käufliche Fe_2O_3-Sol wirkt merklich quellungsbegünstigend, aber nur durch seinen Gehalt an $FeCl_3$; das infolge der Hydrolyse gebildete HCl übt eine Säurewirkung aus. Das sorgfältig dialysierte Sol zeigt keine Quellungsbegünstigung.

Bei der Quellung in Lösungen hat man gleichfalls eine Reihe thermodynamischer Folgerungen zu berücksichtigen, durch die namentlich die Adsorption von Lösungsmittel und gelöstem Stoff mit dem Quellungsdruck verknüpft wird. Es soll nur eine von *Polanyi*[5]) angestellte Betrachtung ausführlicher erörtert werden, die nichts anderes ist als die Übertragung der Überlegung, die für die Ableitung der *Gibbsschen* Adsorptionsformel gilt (vgl. S. 64), auf den Fall eines quellenden Gels. Ein Gel vom Quellungsdruck $\mathfrak{P}$ und dem Volumen $\mathfrak{V}$ steht im Gleichgewicht mit einer

[1]) Siehe *Schade*, Die physikalische Chemie in der inneren Medizin. Dresden u. Leipzig 1920. S. 381 u. folg.

[2]) Das Ödem, S. 29; loc. cit., S. 952.

[3]) Das Ödem, S. 47 u. folg.

[4]) Loc. cit. S. 948.

[5]) Biochem. Zeitschr. **66**, 258 (1914); Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 622 (1914).

Lösung von der Konzentration c, dem osmotischen Druck P und dem Volumen V. Gel und darüberstehende Lösung befinden sich zwischen zwei Stempeln. Ein unterer Stempel II sei nur für das Gel undurchlässig, Lösungsmittel und gelöster Stoff lassen sich durch ihn herauspressen; mit ihm kann man also Arbeit gegen den Quellungsdruck leisten. Ein oberer Stempel I sei nur für das Lösungsmittel durchlässig, mit ihm kann man also Arbeit gegen den osmotischen Druck leisten. Preßt man mit dem oberen Stempel Lösungsmittel im Betrage dV heraus, so leistet man dabei die Arbeit von $-P\,dV$ gegen den osmotischen Druck. Der Quellungsdruck ändert sich dabei auf

$$\mathfrak{P} + \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial V}\right)_{\mathfrak{V}} dV$$

Wird der untere Stempel um $d\mathfrak{V}$ herabgedrückt, so leistet man die Arbeit

$$-\left[\mathfrak{P} + \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial V}\right)_{\mathfrak{V}} dV\right] d\mathfrak{V}.$$

Der osmotische Druck ändert sich dabei auf

$$P + \left(\frac{\partial P}{\partial \mathfrak{V}}\right)_{V} d\mathfrak{V}.$$

Denn die herausgepreßte Flüssigkeit hat eine andere Konzentration als die ursprünglich zwischen beiden Stempeln vorhandene. Stempel I wird unter Gewinn der Arbeit

$$+\left[P + \left(\frac{\partial P}{\partial \mathfrak{V}}\right)_{V} d\mathfrak{V}\right] dV$$

in seine alte Lage zurückgebracht, ebenso Stempel II unter Gewinn der Arbeit $+\,\mathfrak{P}\,d\mathfrak{V}$. Da der Kreisprozeß isotherm ist, folgt

$$-P\,dV - \left\{\mathfrak{P} + \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial V}\right)_{\mathfrak{V}} dV\right\} d\mathfrak{V} + \left\{P + \left(\frac{\partial P}{\partial \mathfrak{V}}\right)_{V} d\mathfrak{V}\right\} dV + \mathfrak{P}\,d\mathfrak{V} = 0,$$

also

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial V}\right)_{\mathfrak{V}} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mathfrak{V}}\right)_{V}. \tag{1}$$

Da man die Abhängigkeit des $\mathfrak{P}$ von der Konzentration c wissen will, schreibt man

$$\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial \mathfrak{V}} \tag{2}$$

und erörtert die einzelnen Differentialquotienten. Es ist

$$\frac{\partial P}{\partial c} = RT.$$

Für c setzt man wieder (vgl. S. 65)

$$c = \frac{n - a\mathfrak{V}}{V},$$

indem man die adsorbierende Oberfläche des Gels dem Volumen $\mathfrak{V}$ proportional ansetzt. Dann ist

$$\frac{\partial c}{\partial V} = \frac{n - a\mathfrak{V}}{V^2}$$

und

$$\frac{\partial c}{\partial \mathfrak{V}} = -\frac{a}{V}.$$

Aus (2) folgt also

$$a = \frac{c}{RT}\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial c}, \tag{3}$$

d. h.: Ist a positiv, wird der gelöste Stoff positiv adsorbiert, stärker als die Moleküle des Lösungsmittels, so ist $\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial c}$ positiv: Der Quellungsdruck wächst mit der Konzentration des gelösten Stoffes, der positiv adsorbierte Stoff begünstigt die Quellung; während umgekehrt ein negativ adsorbierter Stoff sie benachteiligt. Man wird hoffen dürfen, diese Regel bestätigt zu finden, wenn die Quellung in der Lösung zu eindeutigen Gleichgewichten führt, die nicht etwa durch das Peptisieren des Gels gestört sind. Die oben S. 951 erwähnten Versuche *Dumanskis* lassen sich vielleicht schon in diesem Sinne deuten.

Die Geschwindigkeit der Aufnahme von Flüssigkeit in Gelgerüsten. Die Quellungsgeschwindigkeit.

Es soll zuerst die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme in nicht oder wenig quellbaren Gelen betrachtet werden. Die Mehrzahl derartiger Versuche bezieht sich auf die Aufstiegsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten in Filtrierpapierstreifen, wie sie bei der *Goppelsröderschen* Kapillaranalyse (vgl. S. 289) immer wieder zu beobachten ist. Befindet man sich in genügendem Abstand vom endgültigen Gleichgewichtszustand, so läßt sich die Höhe h, die die Flüssigkeit in der Zeit t erreicht hat, weitgehend durch eine Gleichung

$$h^a = kt \tag{1}$$

wiedergeben, in der der Exponent a der Zahl 2 naheliegt.

Bell und *Cameron*[1]) haben zuerst darauf hingewiesen, daß die Ge-

[1]) Loc. cit., S. 115.

schwindigkeit, mit der eine Flüssigkeit in einem Gelgerüst aufsteigt, durch dieselben Gesetze beherrscht wird, wie sie dank dem *Poiseuilleschen* Gesetz für die Bewegung in einer Kapillare gelten. Man kann bei der Feinheit der Kapillaren in dem Gelgerüst und den daraus folgenden Steighöhen annehmen, man sei wie im Fall der Gleichung (2) S. 115 so weit vom Gleichgewicht entfernt, daß man die treibenden Kräfte konstant setzen darf. Die Länge des Flüssigkeitsfadens ist hier gleich der jeweils zur Zeit t vorhandenen Höhe der Flüssigkeit h im Gelgerüst. Es gilt also

$$\frac{dh}{dt} = kh$$

und

$$h^2 = kt, \qquad (2)$$

eine Gleichung, die mit Formel (1) übereinstimmt, da ja α meist nur wenig von (2) abweicht.

Die genannten Forscher haben die Formel zuerst beim Aufsteigen von Flüssigkeit in Filtrierpapier und in mit Ackerkrume gefüllten Zylindern bestätigt, *Wo. Ostwald*[1]) hat dann die *Goppelsröderschen* Messungen auf Grund dieser Formel ausgewertet. Die nachfolgende Tab. 179 gibt ein Beispiel für die Leistungsfähigkeit von Formel (1).

Tabelle 179.

Geschwindigkeit des Aufsteigens von Wasser in Filtrierpapier.

$k = 966{,}1$; $\alpha = 3{,}448$.

t (in Minuten)	h (beob.)	h (berech.)
30	19,8	19,7
60	24,1	24,1
240	36,4	36,1
300	38,6	38,4
360	40,5	40,5
420	41,7	42,5
480	43,6	44,0

Die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme durch quellbare Gele, die Quellungsgeschwindigkeit (abgekürzt Q. G.), ist meist in anderer Weise gemessen worden. Zu ihrer Berechnung verwertbare Zahlenangaben erhält man notwendig beim Messen des Quellungsoptimums, da man ja dabei von Zeit zu Zeit die Gewichtszunahme des Gels feststellen muß.

[1]) Kolloidzeitschr. **2**, Supplementheft II, S. XX (1908); ferner *Lucas*, ebendort **23**, 15 (1918).

Beim Messen des Quellungsdrucks nach *E. Posnjak* (vgl. S. 927) werden auch vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes zu verschiedenen Zeiten verschiedene Einstellungen und dementsprechend verschieden große aufgenommene Flüssigkeitsmengen gefunden; aber da bei der genannten Anordnung die Flüssigkeit noch die Tonzelle durchdringen muß, ehe sie zum Gel gelangt, gestatten diese Messungen nicht das Bestimmen der eigentlichen Quellungsgeschwindigkeitskonstanten. Diesem Einwand sind die Versuche von *Reinke*[1]), die mit dem Ödometer ausgeführt wurden, weniger ausgesetzt, weil die Löcher, durch die die Flüssigkeit zudringt, erheblich weiter sind.

Man verfügt daher über ziemlich umfassende Angaben über die Quellungsgeschwindigkeit. Es lassen sich schon die mehr beiläufig gemachten Beobachtungen von *Hofmeister*[2]), *Reinke*[3]) u. a. in diesem Sinne verwerten. Ausschließlich Quellungsgeschwindigkeiten, nicht an wäßrigen Gelen, sondern an Kautschuk in organischen Flüssigkeiten, hat dann *Flusin*[4]) gemessen. Der zeitliche Verlauf ist vielfach einfacher als man bei einer so verwickelten Erscheinung zunächst erwarten möchte. Wie *Pascheles*[5]) zuerst an den Messungen *Hofmeisters* an Leim- und Agargallerten nachwies, gilt nämlich die gewöhnliche Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung erster Ordnung,

$$\frac{da}{dt} = k(a_\infty - a),$$

integriert

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a_\infty}{a_\infty - a} \tag{3}$$

weitgehend. In diesen Gleichungen ist a die zur Zeit t aufgenommene Flüssigkeitsmenge, a_∞ die im Quellungsmaximum aufgenommene. In der nachfolgenden Tabelle sind Versuche von *Reinke* an einem nur 0,1 mm dicken Blättchen von Laminarialaub nach Formel (3) berechnet.

Es gilt also auch für die Quellungsgeschwindigkeit die für Geschwindigkeitsvorgänge so häufige Regelmäßigkeit, daß der Vorgang um so rascher verläuft, je weiter man vom Gleichgewicht entfernt ist.

Voraussetzung für das Gelten dieser Gesetzmäßigkeit dürfte sein, daß die quellende Gelschicht genügend dünn ist. Nur dann wird das Gel praktisch als Ganzes quellen, als Ganzes sich in einem bestimmten Abstand vom

[1]) Loc. cit., S. 96.
[2]) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. **27**, 395 (1890).
[3]) Loc. cit., S. 96.
[4]) Ann. d. chim. et d. phys. (8), **13**, 480 (1908).
[5]) Pflüg. Archiv **67**, 219 (1897).

Tabelle 180.

Quellungsgeschwindigkeit eines Blättchens von Laminarialaub in Wasser.

Zimmertemperatur.

t (in Minuten)	a (in Volumprozenten der trockenen Substanz)	k
1	40	0,108
3	96	0,094
5	143	0,091
7	183	0,090
9	216	0,089
11	246	0,090
13	270	0,090
15	294	0,093
18	326	0,099
20	345	0,106
22	360	0,114
24	372	0,121
∞	392	—

Gleichgewicht befinden. Beim Quellen dicker Gelschichten dagegen sind die äußeren Schichten stark gequollen, die inneren nur wenig verändert. Dies äußert sich z. B. an der Änderung des Brechungsexponenten von außen nach innen, die sich bei quellenden Leimgallerten auch nachweisen läßt, ferner an der Formänderung, die dickere Gelschichten während der Quellung erfahren[1]); die großen Flächen von parallelepipedischen Gelatineklötzchen werden zunächst konkav nach außen verzogen, und das Klötzchen nimmt erst wieder seine ursprüngliche, von ebenen Flächen begrenzte Gestalt an, wenn es gleichmäßig gequollen ist. Ein einfacher Verlauf nach Formel (3) ist dann nicht zu erwarten. Vielleicht beruht es auf der Verwendung dickerer Kautschukplatten (über 1 mm), daß bei den Quellungsgeschwindigkeitsversuchen *Flusins*[2]) die genannte Formel nicht erfüllt ist[3]).

[1]) *Arisz*, loc. cit., S. 900.

[2]) Loc. cit., S. 921.

[3]) Die Abweichung liegt in dem Sinn, daß Gleichung (1) angenähert gelten möchte. Es wäre zu prüfen, ob diese nicht unter Umständen auch für quellbare Gele zutrifft. So glaubt *Brailsford Robertson* [Journ. Phys. Chem. **14**, 377 (1910)] die Auflösungsgeschwindigkeit des Kaseins in Alkalien auf eine Quellungsgeschwindigkeit als langsamsten Vorgang zurückführen zu können: Es gilt für die in der Zeit t aufgelöste Menge x die Gleichung $k = \frac{x^a}{t}$; die Geschwindigkeit wächst mit der Oberflächengröße des Kaseins und nur sehr wenig mit steigender Temperatur.

Dafür lassen seine Messungen der Q. G. des Kautschuks in verschiedenen organischen Flüssigkeiten erkennen, daß Q. G. und Quellungsgleichgewicht (also Quellungsmaximum) voneinander unabhängig sind. Leider hat *Flusin* seine Versuche nicht immer so lange ausgedehnt, daß er eindeutig zum Quellungsmaximum gelangte. Aber der Quellungszustand, den er nach 24 Stunden erreichte, war, wie man aus dem Verlauf der Kurven ersehen kann, sicher nicht allzuweit vom Maximum entfernt. Vergleicht man nun die nach 1 Minute aufgenommene Flüssigkeitsmenge mit der nach 24 Stunden aufgenommenen, wie das in Tab. 181 geschehen ist, so sieht man, wie z. B. Kautschuk in Chloroform nur wenig schwächer quillt als in Schwefelkohlenstoff, während die Q. G. in Chloroform viel geringer ist als in Schwefelkohlenstoff; ebenso quillt er in Benzol etwa doppelt so stark wie in Äthyläther, während die Q. G. in beiden Flüssigkeiten ungefähr gleich groß ist.

Tabelle 181.

Quellungsmaximum und Quellungsgeschwindigkeit bei der Quellung von vulkanisiertem Kautschuk in verschiedenen Flüssigkeiten.

$t = 16°$.

Flüssigkeit	In 1 Minute aufgenommene Flüssigkeitsmenge (Millimol auf 1 g Kautschuk)	In 24 Stunden aufgenommene Flüssigkeitsmenge (Millimol auf 1 g Kautschuk)
Schwefelkohlenstoff	10,8	135
Chloroform . . .	4,1	121
Toluol	2,3	69,9
Benzol	1,9	66.4
Äthyläther . . .	1,8	33,3
Xylol	1,25	52,0
Chlorbenzol . . .	0,67	43,3
Nitrobenzol . . .	0,19	13,1

Die Q. G. wächst mit der Temperatur, aber meist nicht stark. Nach *F. Kirchhof*[1]) steigt die Q. G. des vulkanisierten Kautschuks in Benzol zwischen 40—50° auf das 1,09fache. Auch hier besteht wieder ein Gegensatz zwischen Q. G. und Quellungsgleichgewicht, da letzteres von der Temperatur nur wenig und im umgekehrten Sinne verschoben wird.

Bemerkenswert ist der von *Flusin*[2]) aufgedeckte Zusammenhang zwischen Q. G. und Osmose. Diese letztere wurde mit folgender Anordnung gemessen: Die aus dem betreffenden Gel bestehende Membran *M* wurde

[1]) Kolloidchem. Beiheft. **6**, 1 (1914).

[2]) Loc. cit., S. 921.

senkrecht zwischen zwei aufeinander gut passende Gefäße *A* und *B* gespannt; damit sie sich nicht ausbaucht, was sehr erhebliche Störungen verursachen kann, befand sie sich zwischen zwei steifen Sieben (aus Platin oder Nickel). *A* und *B* enden in seitlich wagerecht herausragenden Kapillarröhren, die mit Teilungen versehen sind. Man kann an der Verschiebung der Flüssigkeit in diesen Kapillaren auf die in einer bestimmten Zeit durch die Membran tretende Flüssigkeitsmenge schließen.

Der Zusammenhang zwischen der Q. G. und der Geschwindigkeit des osmotischen Durchtritts der Flüssigkeit (abgekürzt O. G.) wird besonders deutlich an den mit einer Kautschukmembran ausgeführten Versuchen. Bei diesen war das eine Gefäß *A* mit einer schwach quellend wirkenden Flüssigkeit gefüllt, z. B. Äthylalkohol, das andere mit einer stark quellend wirkenden, Chloroform, Benzol u. a. m. Es trat dann Flüssigkeit von *B* nach *A* über, und die in einer gewissen Zeit übertretende Menge (O. G.) war sehr nahe proportional der Flüssigkeitsmenge, die die Membran in der gleichen Zeit beim Quellen in der betreffenden wirksamen Flüssigkeit aufgenommen hätte (vgl. Tab. 182). Die Werte von O. G. sind alle auf eine Zeitdauer von 1 Stunde und eine Membranfläche von 100 qcm umgerechnet.

Tabelle 182.

Vergleich von Quellungsgeschwindigkeit und Geschwindigkeit der Osmose bei einer Membran aus vulkanisiertem Kautschuk.

$t = 16°$.

Flüssigkeit	Q. G. in 1 Minute aufgenommener Flüssigkeitmenge (Millimol auf 1 g Kautschuk)	O. G. (Millimol)	$\frac{\text{O. G.}}{\text{Q. G.}}$
Schwefelkohlenstoff . . .	10,8	277	25,5
Chloroform	4,1	156	38
Toluol	2,3	61	27
Benzol	1,9	55	28,5
Äthyläther	1,8	63	35
Xylol	1,25	35	28
Chlorbenzol	0,67	11	17
Nitrobenzol	0,19	2,4	12,5

Ersetzt man die in *A* befindliche wenig wirksame Flüssigkeit durch eine andere ebenfalls wenig wirksame, so bleibt die Flüssigkeitsmenge, die bei dieser in einer bestimmten Zeit übertritt, der Q. G. proportional.

Es ist dies Verhalten durchaus verständlich: Je rascher die Membran quillt, um so mehr Flüssigkeit kann von der einen Seite der Membran auf die andere treten.

Grenzten zwei verschiedene, aber weniger wirksame Flüssigkeiten an die Kautschukmembran, so galt allgemein die Regel, daß die Flüssigkeit, die die Membran rascher quellen ließ, zu derjenigen bevorzugt übertrat, die die Membran weniger schnell zum Quellen brachte.

Völlig entsprechend verhielten sich nun rein hydrophile Membranen, wie die Schweinsblase, wenn sie einerseits an Wasser, andererseits an eine wäßrige Lösung grenzten. In der Mehrzahl der Fälle hat man eine regelrechte positive Osmose, d. h. das Wasser dringt durch die Membran in die Lösung hinein. In diesem Fall fand *Flusin* auch stets, daß das Wasser als wirksamere Flüssigkeit anzusehen sei: Die Membranen quellen in reinem Wasser rascher als in der Lösung. Er begnügte sich dabei nicht mit der Tatsache, daß die frischen Membranen in Wasser rascher quollen, sondern prüfte sie noch einmal auf ihre Q. G. in reinem Wasser, nachdem sie in der Lösung gequollen waren und man den gelösten Stoff sorgfältig wieder ausgewaschen hatte. Die Membranen quollen, von neuem in reines Wasser gebracht, häufig noch schneller als beim ersten Male.

Nun gibt es aber Lösungen, bei denen eine ausgesprochen negative Osmose statthat. Die Lösung tritt zum reinen Wasser über. *Flusin* beobachtete sie bei verdünnten Lösungen von Essigsäure und Weinsäure und bestätigte damit die älteren Versuche von *Dutrochet*[1]) und *Th. Graham*[2]), die auch mit Schweinsblasenmembranen negative Osmose in verdünnten Säurelösungen gefunden hatten; ferner auch in Lösungen von Stoffen wie $FeCl_3$ und $AuCl_3$, die hydrolytisch Säure abspalten. Auffallend ist die von *Flusin* erwähnte Abhängigkeit dieser negativen Osmose von der Säurekonzentration. Mit wachsender Konzentration erreicht sie ein Maximum, nimmt dann ab, und bei größerer Konzentration hat man dann das regelrechte Verhalten einer positiven Osmose. *Flusin* konnte dies eigentümliche Verhalten insofern aufklären, als er zeigte: Parallel mit der Osmose geht wiederum die Q. G.; im Gegensatz zu den anderen Elektrolytlösungen quillt die Schweinsblase in verdünnten Säurelösungen rascher als in reinem Wasser — auch dann, wenn man nach dem Quellen in der Säure diese auswäscht und von neuem in Wasser quellen läßt. Die verdünnte Säurelösung ist also die wirksamere Flüssigkeit, und ganz im Einklang mit der oben hervorgehobenen Regel geht die Flüssigkeit bei der Osmose von der wirksamen Flüssigkeit, der Säurelösung, zu der weniger wirksamen, dem reinen Wasser, über. In konzentrierten Säurelösungen quillt die Schweinsblase dann wieder langsamer als in reinem Wasser.

---

[1]) Loc. cit., S. 364.

[2]) Loc. cit., S. 364.

Zahlenmäßig wird dies Verhalten durch Tabelle 183 beleuchtet. In ihr finden sich außer der Konzentration der Weinsäure c die bei der Osmose beobachtete Volumänderung der Lösung V_b — umgerechnet auf eine Dauer der Osmose von 1 Stunde bei 100 qcm Membranfläche. Sie ist positiv, wenn sich das Volum der Lösung vergrößert, wenn also bei einer positiven Osmose Flüssigkeit vom reinen Wasser zur Lösung übertritt, negativ im umgekehrten Fall der negativen Osmose. Nun könnte die negative Osmose dadurch vorgetäuscht sein, daß ja die Membran nicht halbdurchlässig ist für den gelösten Stoff. Dieser tritt in die Membran und in das reine Wasser über; dadurch verringert sich das Volum der Lösung, denn auch bei ihrer Verdünnung hat eine Volumkontraktion statt. *Flusin* bestimmte deshalb auch die aus der Lösung verschwindende Elektrolytmenge und brachte eine entsprechende Korrektur an. Diese ergibt die wahre Volumänderung V_w. Dann findet sich weiter die Größe Δ, d. h. die Differenz zwischen der Wassermenge W, die die Membran in reinem Wasser beim Quellen innerhalb einer bestimmten Zeit aufnimmt, — nach sorgfältigem Entfernen des Stoffes, in dessen Lösung die Membran vorher aufgequollen war, — und der Wassermenge L, die die Membran in der gleichen Zeit beim Quellen in der Lösung aufnimmt. Es ist also $\Delta = W - L$; Δ ist positiv, wenn die Membran in Wasser stärker quillt als in der Lösung, negativ im umgekehrten Fall. Man sieht, wie tatsächlich V_b (ebenso V_w) und Δ einander parallel gehen und wie beide bei einer Konzentration von 0,33 Mol i. L. ein Maximum zeigen.

Tabelle 183.

Vergleich von Quellungsgeschwindigkeit und Geschwindigkeit der Osmose bei der Osmose von Wasser gegen eine wäßrige Weinsäurelösung durch eine Schweinsblasenmembran.

$t = 16°$.

c der Weinsäure (Mol i. L.)	Δ (in ccm)	V_b (in ccm)	V_w (in ccm)
0,17	— 305	— 0,81	— 0,72
0,33	— 341	— 1,13	— 0,88
0,67	— 218	— 1,06	— 0,42
1,33	— 134	— 0,08	+ 0,98
2,00	— 47	+ 0,91	+ 2,65
2,67	0	+ 2,55	+ 4,65
3,33	+ 19	+ 3,53	+ 5,57

Die Erklärung dieser Erscheinungen stößt auf mannigfache Schwierigkeiten. Es ist einmal daran zu erinnern, daß an einer früheren Stelle (vgl.

S. 364) Vorgänge, wie die negativen Osmosen, auf elektrokinetische Ursachen zurückgeführt wurden, auch bei Membranen, die ausgesprochen hydrophil waren (Kollodiummembranen, die Gelatine enthielten). Nach den bisherigen Erfahrungen läßt sich noch nicht unterscheiden: Gehen alle die abnormen Osmosen allein auf die Elektrokinese zurück, müssen also auch die Versuche *Flusins* von diesem Standpunkt aus gedeutet werden, oder hat man unabhängig davon einen Einfluß der Quellung und der Quellungsgeschwindigkeit einzuführen. Denkbar ist allerdings, daß für alle diese Vorgänge, soweit sie sich in wäßrigen Lösungen abspielen, der Gehalt an Kolloidionen in der Membran, die doch bei den meisten negativen Osmosen aus einem Eiweißstoff besteht, maßgebend ist. Dieser Gehalt an Kolloidionen könnte dann sowohl für die elektrische Aufladung, und damit für die Elektrokinese, wie infolge ihrer Hydratation für die Quellung entscheidend sein. Das Maximum der negativen Osmose möchte man mit einem Maximum des Gehalts an kolloiden Eiweißkationen verknüpfen. Die Gründe, die *Pauli*[1]) zugunsten der Auffassung anführt, daß dieser Gehalt mit wachsender Säurekonzentration ein Maximum durchläuft, sind allerdings nach *J. Loeb*[2]) nicht völlig zutreffend.

Die Sol-Gel-Umwandlung.

Bisher wurden wesentliche Erscheinungen betrachtet, bei denen ein Gel durch Aufnahme von Flüssigkeit aus einem Xerogel entsteht. Nun gilt es, die Fälle zu untersuchen, bei denen sich das Gel aus dem Sol bildet. Eine Reihe von Beispielen dieser Art wurde schon früher erörtert und brauchte nicht von der Flockung getrennt zu werden, weil diese Gelbildung völlig der Koagulation hydrophober Sole gehorchte; so z. B. die Koagulation von Aluminiumhydroxydsolen (vgl. S. 577). Es wäre allerdings noch zu fragen: Unter welchen Bedingungen scheiden sich die Micellen in Flocken ab, unter welchen gesteht das Sol als Ganzes zu einer Gallerte? Denn sowohl beim Al_2O_3-Sol wie bei anderen Hydroxydsolen (wie denen des Eisenoxyds, der Kieselsäure u. a. m.) beobachtet man, daß je nach den Versuchsumständen Flocken entstehen oder eine Gallerte. Dies Verhalten ist noch nicht eingehend untersucht worden, aber aus einigen Versuchen von *Fernau* und *Pauli*[3]) läßt sich schließen, worauf es dabei ankommt. Voraussetzung für eine Gelbildung ist zunächst eine genügend große Konzentration der Micellen; aus verdünnten Solen scheiden

[1]) Kolloidchem. d. Eiweißkörper, S. 45 u. folg.
[2]) Loc. cit. S. 950.
[3]) Loc. cit., S. 571.

sich stets Flocken ab. Ferner müssen die Micellen hydrophil sein und es bei der Koagulation bleiben. Sie binden dann beim Koagulieren große Mengen von Wassermolekülen oder umhüllen sie auch nur und machen es dadurch möglich, daß schließlich nur ultramikroskopische Schichten des Dispersionsmittels die koagulierten, aber immer noch ultramikroskopisch kleinen Micellen voneinander trennen, d. h. daß sich ein Gel bildet. Da beim Altern die Micellen der Hydroxydsole vielfach hydrophober werden (vgl. S. 868), so gestehen frische Sole dieser Art leichter zu Gelen als alte. *Fernau* und *Pauli* fanden, daß ein Cerdioxydsol, das etwa 10 g i. L. enthielt, frisch hergestellt, mit Elektrolyten zu einem Gel koagulierte; als aber das Sol 10 Monate lang bei Zimmertemperatur gehalten worden war, hatte es diese Fähigkeit verloren und gab mit Elektrolyten einen pulverigen Niederschlag. Es waren in ihm ähnliche Veränderungen vorgegangen wie im Fe_2O_3-Sol (vgl. S. 568).

Im folgenden handelt es sich nun um die Sol-Gel-Umwandlung, wie sie von einigen lyophilen Solen gut bekannt ist, namentlich von Lösungen von Gelatine in Wasser oder in wäßrigen Glyzerinlösungen und von solchen von Agar in Wasser. Diese Umwandlung ist in gewissem Umfange umkehrbar: Hat man z. B. durch vorsichtiges Erwärmen (auf etwa 70°) ein Gelatinehydrosol von nicht zu geringem Gehalt hergestellt, kühlt es ab und hält es dann bei einer niedrigeren Temperatur, so erstarrt es zu einem Gel; durch Erwärmen verflüssigt es sich wieder zu einem Sol, und diese Umwandlung läßt sich oft wiederholen. Man könnte wahrscheinlich sagen, beliebig oft, wenn sich nicht in wäßrigen Gelatinelösungen dauernd eine nicht umkehrbare chemische Reaktion abspielte. Diese läßt sich z. B. daran erkennen, daß, wenn man eine Gelatinelösung bei einer höheren Temperatur hält, bei der sie nicht gelatiniert, ihre Zähigkeit dauernd abnimmt, bis sie einen erheblich niedrigeren Endwert erreicht, als sie ursprünglich hatte[1]). Das Sol, das so entsteht, hat schließlich die Fähigkeit, zu gelatinieren, verloren[2]). Man nennt die so veränderte Gelatine β-Glutin, oder auch Gelatose. Ihr Sol zeichnet sich durch eine besonders starke Fähigkeit aus, Teilchen zu emulgieren[2]) und als Schutzkolloid zu wirken. Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Umwandlung um eine Hydrolyse. In Gelatinesolen mit wasserhaltigem Glyzerin als Dispersions-

---

[1]) *P. v. Schroeder*, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 75 (1903).

[2]) *Liesegang*, Kolloidzeitschr. **2**, 307 (1908). Auch die Goldzahl einer gekochten Gelatinelösung ist kleiner als die einer ungekochten [*Zsigmondy*, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 714 (1901)].

mittel, die *Arisz*[1]) gründlich untersucht hat, ist diese hydrolytische Umwandlung nur oberhalb 65° deutlich bemerkbar. Solange man sich beim Erwärmen des Sols unterhalb dieser Temperatur hält, ist die Umwandlung Sol ⇆ Gel wirklich so gut wie völlig umkehrbar. Bei rein wäßrigen Gelatinesolen hat *P. v. Schroeder*[2]) die durch diesen Vorgang hervorgerufene Störung dadurch möglichst zu verkleinern gesucht, daß er die Gele recht gleichmäßig vorbehandelte; er arbeitete z. B. stets so, daß er die bei 70° bereitete Gelatinelösung 5 Minuten lang auf 100° erhitzte und sie dann auf die Temperatur abkühlte, bei der er die Gelbildung verfolgen wollte.

Der Übergang Sol ⇄ Gel vollzieht sich völlig stetig. Nimmt man eine Temperatur-Zeit-Kurve auf, so zeigt sie keine Knicke oder rasche Änderungen in der Richtung ihres Verlaufs, wie sie sich etwa in der Erstarrungskurve einer Schmelze finden. Man hat zwar versucht, die Umwandlung thermometrisch zu verfolgen, indem man »Erstarrungs«- und »Schmelzpunkte« bestimmte, Temperaturen, bei denen das ins Gel tauchende Thermometer stecken blieb oder sich loszulösen begann. Dies sind aber keine charakteristischen Punkte, wenn sie auch bei gleichmäßigem Arbeiten verschiedene Sole zu vergleichen gestatten.

Die Zähigkeit[3]) ist die Eigenschaft, die sich bei der Sol-Gel-Umwandlung am auffälligsten ändert und die deshalb am eingehendsten untersucht worden ist. Bei den von *Arisz* untersuchten Glyzerosolen der Gelatine sind die Verhältnisse anscheinend besonders klar und ausgeprägt. Kühlt man ein solches Sol, das man bei der Herstellung nicht über 65° erhitzt hat, von einer Temperatur t_1 auf eine tiefere Temperatur t_2 ab (siehe Fig. 131), so folgt zunächst die innere Reibung (stets mit dem *Ostwaldschen* Viskosimeter gemessen) auf einer Kurve $a—a'$; der Punkt a soll noch keinem Gleichgewichtszustand entsprochen haben. Hält man das noch flüssige Sol bei der Temperatur t_2, so nimmt die Zähigkeit allmählich zu, entsprechend $a'—b'$ — wobei es nicht so zähe werden muß, daß man es als gelatiniert betrachtet —, und erreicht schließlich den Gleichgewichtszustand b'. Erwärmt man umgekehrt das Sol mit der Zähigkeit b' von der Temperatur t_2 rasch auf t_1, so bewegt sich die Zähigkeit zunächst auf der Kurve $b'—b$. In t_1 gehalten, sinkt die Zähigkeit von b auf den Gleichgewichtswert c. Diese Überlegungen gelten auch, wenn auf der Strecke

---

[1]) Loc. cit., S. 900.

[2]) *P. v. Schroeder*, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 75 (1903).

[3]) Bezüglich der Zähigkeit gelten alle die auf S. 742 geäußerten Bedenken. Man muß sie sich in den nachfolgenden Betrachtungen stets mit Anführungszeichen denken, weil man mit dem Viskosimeter eine durch die elastischen Kräfte entstellte Zähigkeit mißt.

a'—b' die Zähigkeit so stark wächst, daß man von einer Gel-Sol-Umwandlung spricht. Die kritische Zähigkeit, bei der man diese Umwandlung als eingetreten annimmt, soll durch die zur Abszissenachse parallele Gerade angedeutet werden. Die Kurve b'—b kann sich also auch auf ein Gel beziehen, wie dies in Fig. 131 der Fall ist. Auf der Strecke b—c mag man wiederum im umgekehrten Sinne die Sol-Gel-Grenze überschreiten. Auch die Gleichgewichtswerte der Zähigkeit, die auf der Kurve k—k' liegen, ändern sich durchaus stetig mit der Temperatur. Es ist übrigens angenähert gelungen, auch unmittelbar die Werte der »Zähigkeit« von Gelen zu messen

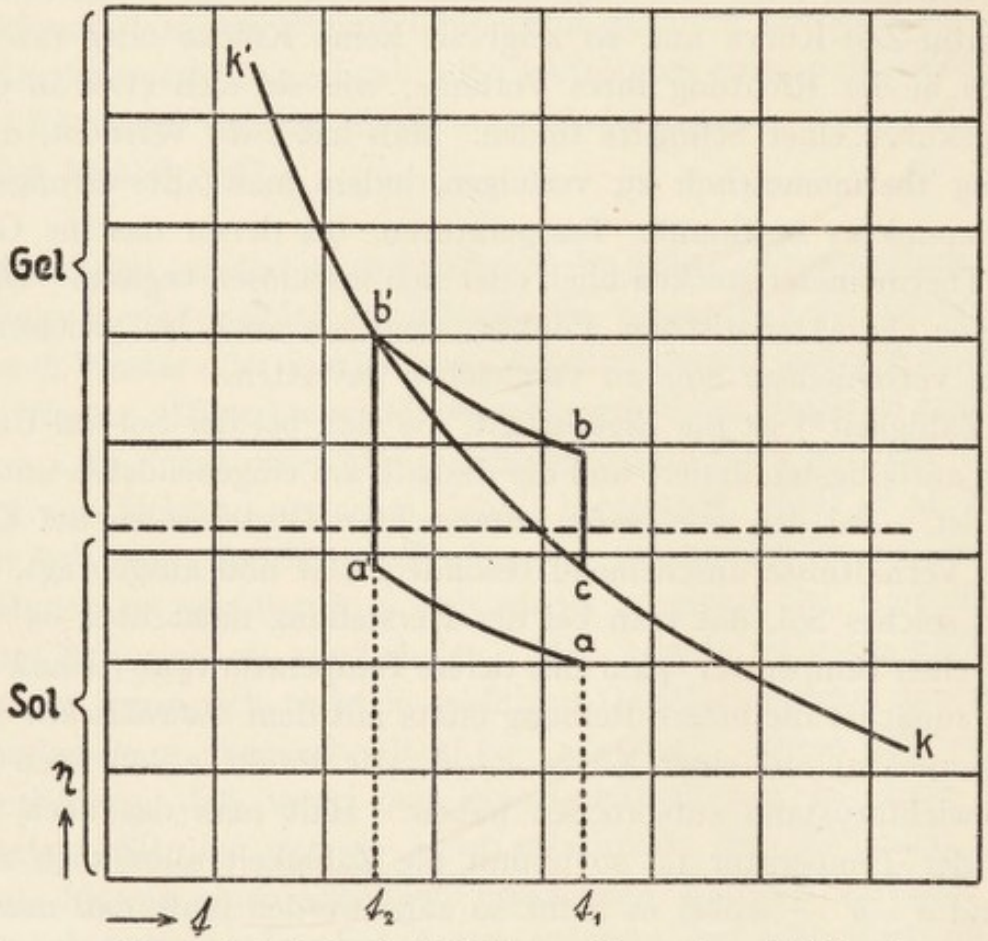


Fig. 131. Hysteresis bei der Sol-Gel-Umwandlung eines Gelatineglyzerosols.

und zu zeigen, daß sie sich wirklich stetig an die für Sole gemessenen Werte anschließen, wie dies die Fig. 131 annimmt.

Man hat es also mit Gleichgewichten zu tun, die sich aber langsam einstellen, um so langsamer, je niedriger die Temperatur ist. Es machten sich also hier bei der Sol-Gel-Umwandlung von Solen der Gelatine und ähnlicher Stoffe Hysteresiserscheinungen besonders ausgeprägt geltend; während sie beim Quellungsdruck und bei den Dampfdruckisothermen der Gele vernachlässigt wurden, was in erster Annäherung zulässig war (vgl. S. 922), beherrschen sie hier völlig das Erscheinungsbild. Zu welch auffallenden

Folgerungen die Hysteresis führen kann, dafür nur zwei Beispiele: Kühlte *Arisz* ein Gelatineglyzerosol, das 10% Gelatine enthielt, von 70° auf 35° ab, ließ es bei dieser Temperatur, bis es gerade erstarrt war und erwärmte es dann auf 44°, so wurde es zunächst von neuem flüssig, um dann bei längerem Verweilen bei 44° wieder zu gelatinieren. Die Kurve *defgh* der Fig. 132 macht dies Verhalten verständlich. Blieb dagegen das Sol 2 Tage lang bei 35°, so wurde statt des Punktes *f* der Punkt *f'* erreicht; und gemäß der Kurve *f'g'h* blieb das Gel auch bei Wiedererwärmen auf 44° fest. Infolge der sehr langsamen Gleichgewichtseinstellungen bei niedrigeren

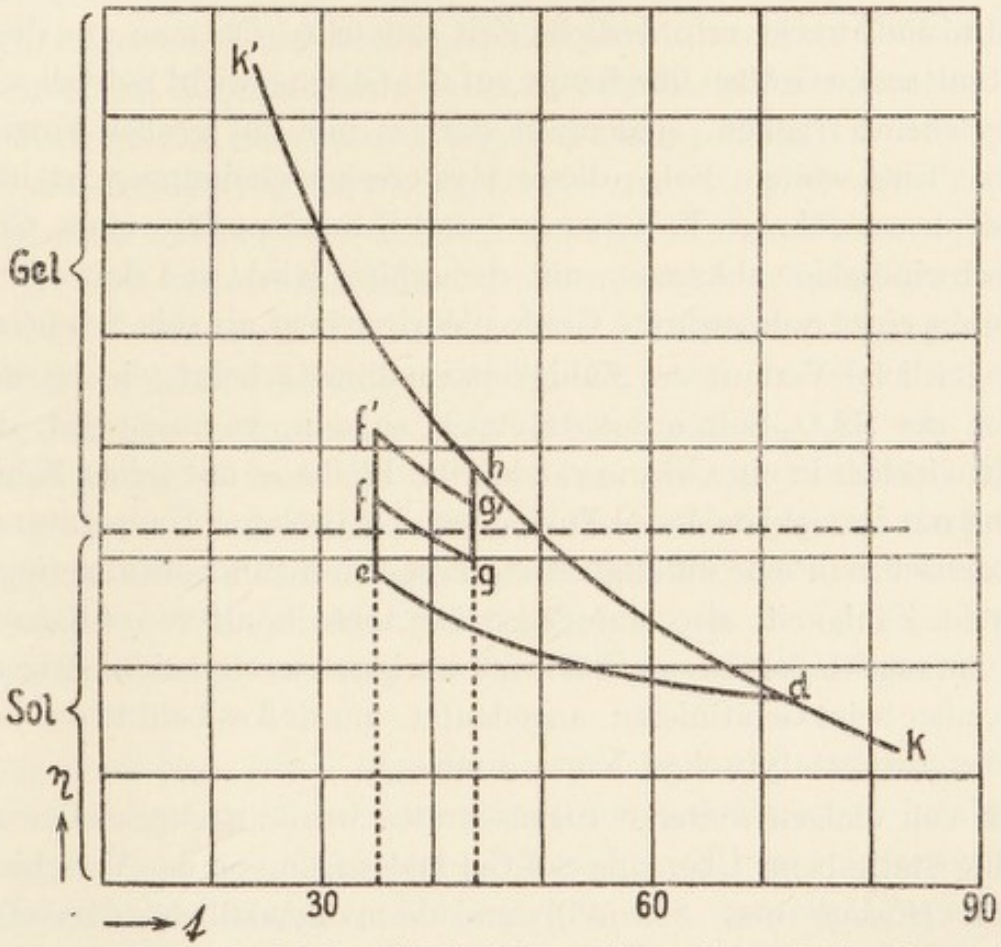


Fig. 132. Hysteresis bei der Sol-Gel-Umwandlung eines Gelatineglyzerosols.

Temperaturen kann man weiter Beispiele finden, bei denen das Sol bei niedriger Temperatur flüssig bleibt, während es mit derselben Konzentration bei höherer Temperatur schon erstarrt ist. So war ein 1,5%iges Gelatineglyzerosol bei 20° nach 3 Tagen fest, während es bei 2° noch nach 14 Tagen flüssig war.

Aus diesen Versuchen geht schon hervor, daß es sehr schwer ist, ein Gelatinierungsbestreben zu kennzeichnen, also die freie Energie, mit der sich ein Sol in ein Gel umzuwandeln bestrebt ist; die bisher in dieser Richtung benutzten Verfahren geben keine Auskunft über Gleichgewichte,

sondern nur über Geschwindigkeiten. So wenn *Lewites*[1]) Erstarrungszeiten bestimmt, d.h. Zeiten, innerhalb deren ein gewisser Grad von Zähigkeit erreicht wird, z. B. der Grad, bei dem das in einem Reagenzglas befindliche Sol beim Umkehren des Glases nicht mehr ausfließt, oder wenn *P. v. Schroeder*[2]) in regelmäßigen Zeitabständen bei konstanter Temperatur die Zähigkeit mißt und die zeitliche Zähigkeitszunahme $\frac{\Delta\eta}{\Delta t}$ als Maß für das genannte Bestreben benutzt. Es sei auch das von *Schryver*[3]) und *J. Traube*[4]) benutzte Verfahren erwähnt, bei dem man Glasperlen in ein erstarrendes oder »schmelzendes« Gel fallen läßt und die für eine bestimmte Fallstrecke erforderliche Zeit feststellt. Ob man aus diesen die Zeit enthaltenden Größen überhaupt auf das Gleichgewicht Sol-Gel schließen kann, erscheint fraglich. Jedenfalls darf es nur mit großer Vorsicht geschehen. Eine weitere Folge dieser Hysteresiserscheinungen ist übrigens, daß die obenerwähnten Erstarrungs- und Schmelzpunkte eines Gels von der Geschwindigkeit abhängen, mit der erhitzt wird, und daß der Erstarrungspunkt eines Sols mehrere Grade niedriger liegt als sein Schmelzpunkt.

Der zeitliche Verlauf der Zähigkeitszunahme scheint wie bei der Koagulation des Al_2O_3-Sols autokatalytisch zu sein, vorausgesetzt, daß das Sol sich wirklich in ein Gel umwandelt[5]). Bleibt es mit seiner Zähigkeitsänderung nur im Gebiet des Sol-Zustandes — bei höherer Temperatur also —, so beobachtet man eine anfänglich stärkere, dann zunehmend geringere Erhöhung der Zähigkeit, also eine gegen die Achse konkave η-t-Kurve. Ein solches anfänglich konkaves Stück ist übrigens auch bei niedriger Temperatur, also beim Gelatinieren, angedeutet, nur daß es bald in das konvexe Stück der autokatalytischen Kurve umbiegt.

Auch von einigen weiteren Eigenschaften wurde nachgewiesen, daß sie sich völlig stetig beim Übergang Sol-Gel ändern, so von der Verschiebungselastizität (*Rohloff* und *Shinjo*[6])) und vom Tyndallicht (*Arisz*[7])). In einem 70° warmen Gelatinehydro- oder -glyzerosol ist der Tyndallkegel schwach. Er wird beim Abkühlen stärker, beim Wiedererwärmen schwächer, und ändert sich stetig in seiner Stärke in der bei konstanter Temperatur

---

[1]) Kolloidzeitschr. **2**, 161, 208, 237 (1907—1908).

[2]) Loc. cit., S. 965.

[3]) Proc. Roy. Soc. London **87**, B, 366 (1914).

[4]) *J. Traube* u. *F. Köhler*, Internat. Zeitschr. f. physik.-chem. Biologie **2**, 42 (1915); *J. Traube*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **48**, 938 (1915).

[5]) *Arisz*, Kolloidchem. Beiheft. **7**, 18 u. folg. (1915).

[6]) Loc. cit., S. 742.

[7]) Kolloidchem. Beiheft. **7**, 22 u. folg. (1915).

vor sich gehenden Umwandlung Sol-Gel. Wie sich die Zähigkeit ändert, wenn man ein rasch abgekühltes oder erwärmtes Sol bei der betreffenden Temperatur hält, so auch das Tyndallicht. Es nimmt mit der Zähigkeit zu und ab. Auch in Solen, die so verdünnt sind, daß kein Gelatinieren beobachtet wird, lassen sich die gleichen Änderungen des Tyndallichts bei konstanter Temperatur verfolgen, wie beim Übergang Sol-Gel.

Der Vergang, der in konzentrierten Lösungen die Sol-Gel-Umwandlung bedingt, spielt sich also in allen Gelatinesolen ab, auch in den verdünnten. Sowohl aus dem makroskopischen Verhalten des Tyndallichts, wie aus den früher (S. 910) besprochenen ultramikroskopischen Versuchen *Bachmanns* würde man folgern, daß die bei höherer Temperatur bereitete Gelatinelösung fast ausschließlich äußerst kleine Teilchen enthält. Dieser Zustand bleibt bei einer niedrigeren Temperatur infolge der Langsamkeit, mit der die Vorgänge in diesen Solen verlaufen, zunächst erhalten, geht aber dann allmählich in einen anderen über, bei dem wohl neben diesen kleinen Teilchen auch viel gröbere — aber noch immer amikronische oder submikronische — vorhanden sind. In jedem Fall wird es sich bei diesem Vorgang um eine Hydratation handeln. Vielleicht auch daneben um eine eigentliche Vergröberung, chemisch gesprochen eine Polymerisation. Ist die Lösung konzentriert genug, so kann die bei der Umwandlung gebundene Wassermenge so groß sein, daß die Bedingungen für ein Gel gegeben sind: ultramikroskopische Häute des Dispersionsmittels zwischen ultramikroskopischen Teilchen. Wie bei den Zinnsäuresolen (vgl. S. 866), hat man es auch hier mit Gleichgewichten zwischen Teilchen verschiedener Ordnung zu tun.

Da man noch kein Mittel hat, die im Gleichgewicht vorhandenen verschiedenen Teilchenarten zu unterscheiden und ihre Menge zu bestimmen, so ist es nach allem eben Gesagten verständlich, daß man zurzeit das Gelatinierungsbestreben in seiner Abhängigkeit von anderen Eigenschaften des Sols nicht eindeutig kennzeichnen kann. Die nachfolgenden Angaben sollen daher nur einen Begriff geben, wie sich diese Einflüsse der Größenordnung nach äußern. Fragt man zunächst nach der Abhängigkeit des Gelatinierungsbestrebens von dem Gehalt an disperser Phase, so kann man, um sie zu kennzeichnen, die Zähigkeit-Temperaturkurve benutzen, die dem Gleichgewichtszustand entspricht (Kurve k—k' in Fig. 131). Sie steigt recht steil mit sinkender Temperatur, und diese starke Krümmung in einem gewissen Temperaturgebiet macht es möglich, von einer Art Erstarrungspunkt zu sprechen, wie schon oben erwähnt wurde; es entspricht dies wiederum dem Auftreten eines bestimmten Schwellenwertes, wenn der betreffende Koeffizient große Werte hat (vgl. S. 439). Ausgedehnte Mes-

sungen solcher Kurven liegen beim Gelatineglyzerosol vor und aus diesen geht hervor, daß sich diese Kurven mit steigendem Gelatinegehalt nach höheren Temperaturen verschieben und daß diese Verschiebungen bei kleinem Gehalte groß sind, mit wachsendem Gehalt immer geringer werden (vgl. Fig. 133).

Das gleiche gilt demgemäß für die Erstarrungspunkte. Die nachfolgende Tabelle enthält einige derartige Werte, einmal nach diesen Kurven

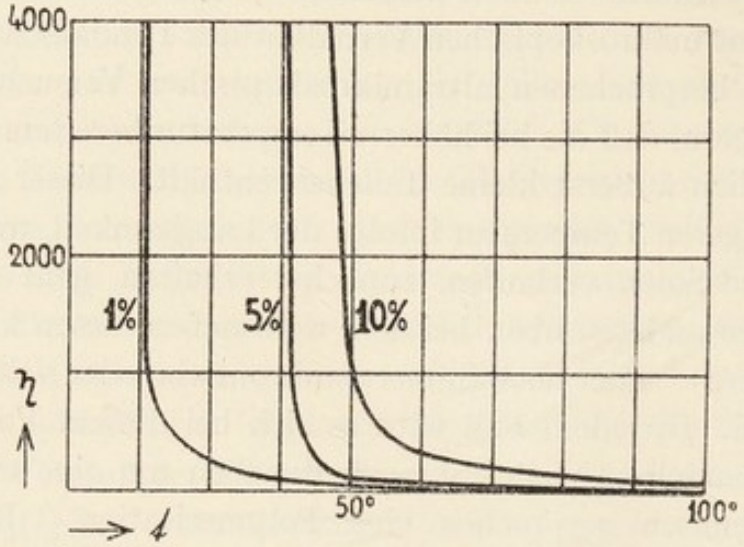


Fig. 133. η-t-Kurven für Gelatineglyzerosole verschiedenen Gelatinegehalts.

für Gelatineglyzerosole, ferner nach älteren Angaben von *Pauli* und *Rona*[1]) für Gelatinehydrosole. Da bei kleinen Gehalten an disperser Phase die Verschiebungen größer werden, so kann man Gehalte angeben, bei denen keine Sol-Gel-Umwandlung mehr eintritt. *Lewites*[2]) fand für ein besonders

Tabelle 184.

»Erstarrungs- und Schmelzpunkte« für Gelatineglyzero- und Gelatinehydrosole bei verschiedenem Gelatinegehalt.

Sol	Gehalt an Gelatine in %	»Erstarrungspunkt« in Grad	»Schmelzpunkt« in Grad
Glyzerosol	1	20—21	—
»	5	40—41	—
»	10	44—45	—
Hydrosol .	5	17,8	26,1
	10	21	29,6
	15	25,5	29,4

[1]) Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 4 (1902).
[2]) Kolloidzeitschr. **2**, 162 (1907).

(nach *Moerner*[1]) gereinigtes Glutin, dem wesentlichen Bestandteil der Gelatine, einen Mindestgehalt von 0,25%, unterhalb dessen die Sole bei 0° nicht mehr erstarrten. Nach *Rohloff* und *Shinjo*[2]) zeigt ein Gelatinesol von 0,18% kein Bestreben mehr, zu gelatinieren. Ein Agarsol erstarrt bis zu einem Gehalt von 0,1% bei einer Temperatur von 0°[3]).

Die Glyzerosole der Gelatine sind nach *Arisz*[4]) merklich zäher als die reinen Hydrosole und erstarren unter Umständen bei dem gleichen Gelatinegehalt und der gleichen Temperatur, bei denen die Hydrosole flüssig sind. Dies gilt aber nicht für alle Konzentrationen. Bei kleinen Gelatinegehalten (bis zu 0,5%) kann z. B. ein wäßriges Sol bei 20° erstarren, während eine Glyzerosol bei keiner Temperatur mehr fest wird.

Man hat mit Recht der Beeinflussung der Sol-Gel-Umwandlung durch andere gelöste Fremdstoffe besondere Aufmerksamkeit geschenkt. *Pascheles*[5]) untersuchte die Veränderung des Erstarrungspunktes von Gelatinesolen bei Anwesenheit von Fremdstoffen. *P. v. Schroeder*[6]) hat den Einfluß der Elektrolyte auf die Zähigkeitszunahme $\frac{\Delta\eta}{\Delta t}$ verfolgt und die Differenz dieser Größen beim salzhaltigen Sol und dem rein wäßrigen

$$\mathfrak{d} = \left(\frac{\Delta\eta}{\Delta t}\right)_L - \left(\frac{\Delta\eta}{dt}\right)_S$$

als kennzeichnende Größe verglichen. *Lewites*[7]) bestimmte die Gelatinierungszeiten an Gelatine- und Agarsolen für eine große Anzahl von Stoffen, Elektrolyten wie Nichtelektrolyten. Der Einfluß namentlich von kapillaraktiven Stoffen auf ein Natriumcholatgel wurde von *Schryver*[8]) untersucht, von *J. Traube*[9]) der von ebendiesen Stoffen wie von organischen Farbstoffen auf ein Gelatinesol. Wie schon gesagt, mißt man in allen Fällen ausgesprochen Gelatinierungsgeschwindigkeiten, keine Gleichgewichte; ein Schluß auf das Gelatinierungsbestreben ist daher unsicher. Es ist auch vielleicht nicht genügend der Einfluß der $H^{\cdot}$-Ionen berücksichtigt worden, und daß man möglicherweise ihren Gehalt sehr konstant halten muß. Soweit scheint aus diesen Messungen hervorzugehen, daß die lyotropen Eigenschaften der Salze für die Beeinflussung des Gela-

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **28**, 471 (1899).
[2]) Physik. Zeitschr. **8**, 442 (1907).
[3]) *Lewites*, loc. cit. S. 970.
[4]) Loc. cit., S. 900.
[5]) Pflüg. Archiv **71**, 323 (1898).
[6]) Loc. cit., S. 965. [7]) Loc. cit., S. 968.
[8]) Loc. cit., S. 968. [9]) Loc. cit., S. 968.

tinierens maßgebend sind. Die Wirkung setzt sich additiv aus der der einzelnen Ionen zusammen. Die Anionen treten besonders deutlich hervor in der Folge

$$SO_4 > \text{Azetat} > Cl > NO_3 > Br > J > SCN.$$

Rhodanide peptisieren so stark, daß in einem Gelatinesol, das 0,5 molar an *KCNS* war, bei 25° kein Gelatinieren, also keine Zähigkeitszunahme beobachtet werden konnte [1]). Hier äußert sich nun deutlich — und wohl kaum durch etwaige Verschiebungen der H-Ionenkonzentration hervorgerufen — das gegensätzliche Verhalten von Sulfaten, Azetaten, Tartraten einerseits, Chloriden, Nitraten, Bromiden und Rhodaniden anderseits, das sich schon bei den Quellungsvorgängen andeutete. Die Gruppe der Sulfate, Tartrate usw. begünstigt das Gelatinieren, erhöht also den Erstarrungspunkt, verkürzt die Gelatinierungszeit, bedingt ein positives δ. Die Gruppe der Chloride usw. wirkt im Gegensinn, erniedrigt den Erstarrungspunkt, verlängert die Gelatinierungszeit und bedingt ein negatives δ. *P. v. Schroeder* fand eine recht verwickelte Abhängigkeit seiner Größe δ von der Konzentration der Elektrolyte, nicht unähnlich, wie sie *Wo. Ostwald* [2]) bei der Beeinflussung des Quellungsmaximums in Gelatinegelen beobachtet hatte. Die Größe δ ist aber nicht eindeutig genug, daß man bei ihr eine einfache Konzentrationsabhängigkeit erwarten dürfte, ganz abgesehen davon, daß ja auch der peptisierende Einfluß der Elektrolyte bei beiden Vorgängen zu berücksichtigen ist.

Der Einfluß der Elektrolyte auf die Sol-Gel-Umwandlung ist scharf zu sondern von ihrer aussalzenden Wirkung, wie sie auf S. 790 betrachtet wurde. Diese tritt in größeren Elektrolytkonzentrationen ein, ganz unabhängig davon, ob das Salz die Sol-Gel-Umwandlung benachteiligt oder begünstigt. Folgende Tabelle macht dies deutlich: Obwohl *KCl* den Erstarrungspunkt des Gelatinesols herabsetzt, Na_2SO_4 ihn erhöht, tritt bei beiden Salzen schließlich die Trübung ein, die die Aussalzung kennzeichnet.

Bei der Sol-Gel-Umwandlung wie bei dem Aussalzen — das ja als Löslichkeitsbeeinflussung betrachtet wurde (vgl. S. 790) — hat man es also mit Gleichgewichten zu tun, an denen Wasser beteiligt ist, es sind aber zwei verschiedene Vorgänge.

Die recht ausgedehnten, aber wenig ins einzelne gehenden Versuche von *Lewites* lehren, daß auch Nichtelektrolyte die Gelatinierungszeit bei Gelatine- und Agarsolen beeinflussen, und zwar wird sie durch Stoffe

---

[1]) *Freundlich* u. *Seal*, loc. cit., S. 79.

[2]) Loc. cit., S. 951.

Tabelle 185.

Unabhängigkeit der Beeinflussung der Sol-Gel-Umwandlung durch Elektrolyte von deren aussalzender Wirkung [1]).

Elektrolyt	Konzentration (äquivalent i. L.)	»Erstarrungspunkt« in Grad
KCl . .	0,5	19,2
»	1,0	17,4
»	1,5	15,5
»	2,0	12,6
»	2,5	11,1
»	3,0	9,8
»	3,5	8,3
»	4	Trübung (Aussalzung)
Na_2SO_4 .	0,25	23,3
»	0,50	24,9
»	0,75	Trübung (Aussalzung)

wie die Zucker und mehrwertigen Alkohole verkürzt, durch Harnstoff, Urethane, namentlich Thioharnstoff u. a., unter Umständen stark verlängert. Nach *Schryver* [2]) und *J. Traube* und *F. Köhler* [3]) beschleunigen kapillarinaktive Stoffe die Gelbildung, während kapillaraktive sie hemmen; es macht sich demgemäß eine Zunahme dieser Hemmung der *Traubeschen* Regel entsprechend bemerkbar. Bei den Farbstoffen tritt ein Gegensatz zwischen basischen und sauren zutage [4]): saure verlängern die Schmelzzeiten der Gelatine, benachteiligen also die Gelbildung, basische fördern sie.

Ähnlich, wenn auch nach den bisherigen Erfahrungen in einigen Punkten deutlich anders, ist das Verhalten der Seifengele, und zwar sind wesentlich solche des Natriumoleats untersucht worden [5]). Es sind dies durchsichtige elastische Gallerten, die aus konzentrierten Seifensolen entstehen können. Davon sollen die Seifengerinnsel enthaltenden Sole und Gele unterschieden werden, die vorläufig als Koagel bezeichnet werden mögen. Man gelangt zum Gel einmal durch Abkühlen des Sols, dann auch durch Erwärmen des Koagels. Im Temperaturfeld steht also das Gel zwischen Sol und Koagel und scheint durch bestimmte Grenzen eingeschlossen zu sein: ein 0,4-mol. *Na*-Oleatgel konnte nicht unter 0° erhalten werden, ein 0,4-mol. *Na*-Oleat-

[1]) Nach Messungen von *Pascheles* [Pflüg. Archiv **71**, 336 u. 339 (1898)].
[2]) Loc. cit., S. 968.
[3]) Loc. cit., S. 968.
[4]) *J. Traube*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **48**, 938 (1915).
[5]) Frl. *Laing* u. *Mc Bain*, loc. cit., S. 905.

koagel nicht oberhalb 23°. Bei einer Konzentration von 0,6 Mol wurde weder ein Sol noch ein Gel unterhalb + 6° beobachtet, kein Koagel über 25°. Sowohl 0,4-mol. wie 0,6-mol. Gele verflüssigen sich rasch bei 25°.

Bezüglich einer Reihe von Eigenschaften erwiesen sich Sole und Gele als völlig gleich: so bezüglich des Brechungskoeffizienten, des Dampfdrucks (nach dem Taupunktsverfahren gemessen, vgl. S. 777), des Gehalts an $Na^{\cdot}$-Ionen und der elektrischen Leitfähigkeit. Frl. *Laing* und *Mc Bain* geben Festigkeit und viel größere Elastizität als einzige Unterschiede gegenüber dem Sol an; wünschenswert wäre es zu wissen, ob das Tyndallicht verschieden ist. Die Koagele sind dagegen durchaus verändert, und zwar in dem Sinne, daß sich eben ein schwerlöslicher Stoff, neutrale Seife, ausgeschieden hat. Die charakteristische Form dieser Ausscheidung sei später erörtert (vgl. S. 997). Demgemäß ist die Leitfähigkeit der Koagele niedriger

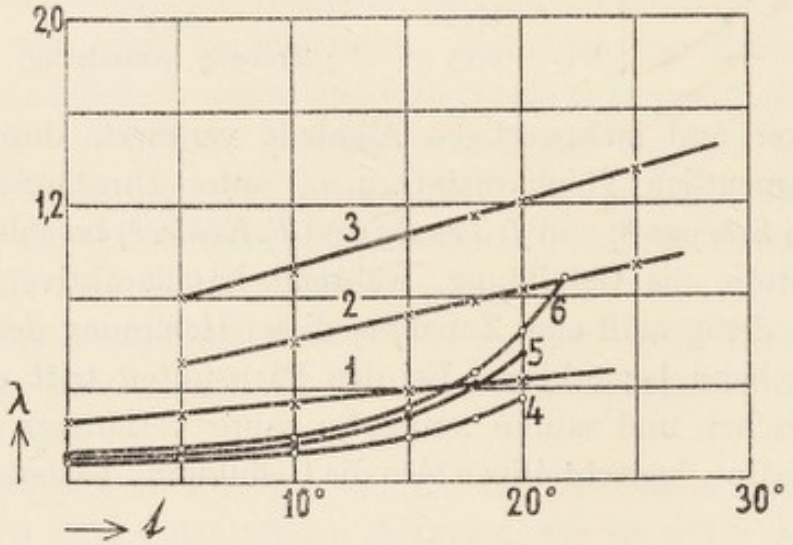


Fig. 134. λ-t-Kurven von Solen, Gelen und Koagelen des Natriumoleats.

und bei verschiedener Konzentration wenig verschieden, während die der Sole und Gele mit wachsender Konzentration stark wächst. In Fig. 134 sind die spezifischen Leitfähigkeiten λ von *Na*-Oleatsolen, -gelen und -koagelen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben, und zwar beziehen sich die Kurven 1, 2 und 3 auf 0,2-, 0,4- und 0,6-mol. Gele und Sole, die Kurven 4, 5 und 6 auf 0,2-, 0,4- und 0,6-mol. Koagele. Streng genommen sollten die verschieden konzentrierten Koagele gleiche Leitfähigkeit haben; sie rührt doch von der in der Lösung zurückgebliebenen »gelösten Seife« her, die nach Maßgabe ihrer Löslichkeit mit der ausgeschiedenen Seife im Gleichgewicht steht. Die Unterschiede beruhen nach Frl. *Laing* und *Mc Bain* wesentlich darauf, daß sich bei den kolloiden Ausscheidungen Gleichgewichte so viel langsamer einstellen. Aus einem konzentrierten Gel oder Sol scheiden sich unbeständige, weniger hydratisierte, löslichere Seifenteilchen ab, als

aus den verdünnten; daher die größere Leitfähigkeit in konzentrierten Koagelen. Daneben ist der nicht völlig geklärte Einfluß zu berücksichtigen, den die Erfüllung des Raumes zwischen den Elektroden durch die Seifenteilchen auf die Leitfähigkeit ausübt.

Offenbar sind die Sol-Gel-Umwandlung und die Koagelbildung in den Seifensolen zwei Vorgänge, die völlig der Sol-Gel-Umwandlung unter dem Einfluß von Salzen und dem Aussalzen eines Gelatinesols entsprechen. Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß *Arrhenius*[1]) schon vor längerer Zeit mitgeteilt hat, daß sich die Leitfähigkeit eines salzhaltigen Gelatinesols nicht ändert, wenn das Sol zum Gel erstarrt.

Einfluß des Dispersionsgrades eines Gels auf seine Quellung.

Nach den Betrachtungen auf S. 969 ist es wahrscheinlich, daß die Gelatinesole und -gele polydispers sind, und daß die damit zusammenhängenden Umwandlungen mit sinkender Temperatur zunehmend langsamer vor sich gehen. Es wurde schon früher (vgl. S. 944) darauf hingewiesen, daß diese Eigenschaft die Quellungserscheinungen stark beeinflußt; nicht nur deshalb, weil je nach dem Mengenverhältnis von Teilchen erster und höherer Ordnung die beim Quellen aufgenommene Wassermenge und die Quellungsgeschwindigkeit verschieden sind: Der Zustand eines Gelatinegels bleibt aber außerdem bei der Einwirkung von Wasser keineswegs konstant, sondern das Verhältnis der Teilchen wird verschoben, Teilchen höherer Ordnung werden in solche niederer Ordnung aufgespalten. Es gilt dies namentlich von der Einwirkung flüssigen Wassers, nicht oder nur wenig von der des Wasserdampfes. Folgende Versuche von *Arisz*[2]) sprechen zwingend für eine solche Wechselwirkung von Gelatine und Wasser: Ein 0,5%iges bei 70° bereitetes Gelatinehydrosol wurde auf 20° abgekühlt und 5 Tage lang bei dieser Temperatur gelassen; die Zähigkeit nahm natürlich merklich zu. Dann wurde es bei 20° auf die Hälfte mit reinem Wasser verdünnt; die Zähigkeit nahm sofort ab, blieb aber nicht konstant, sondern sank im Laufe mehrerer Tage, einem niedrigeren Gleichgewichtszustande zustrebend. Nimmt man an, daß gröberen Teilchen eine größere Zähigkeit des Sols entspricht, wozu man berechtigt ist, wenn man bedenkt, daß man bei 70° geringe Zähigkeit und schwaches Tyndallicht vereinigt findet (vgl. S. 969), so ist dies nur so zu deuten, daß sich durch Verdünnen mit Wasser gröbere Teilchen zu kleineren aufspalten. Ganz im Einklang hiermit steht es, daß, wenn man die auf die Hälfte verdünnte Lösung auf 70°

[1]) Oefvers. Stockholm Akad. **6**, 121 (1887).
[2]) Kolloidchem. Beihefte **7**, 42 u. folg. (1915).

erwärmt und dadurch rasch die Umwandlung in Teilchen niederer Ordnung vollzieht, ja sie weiter treibt, als es der Temperatur von 20° entspricht, bei erneutem Abkühlen auf 20° die Zähigkeit viel kleiner ist und sich nun von niederen Werten ansteigend dem gleichen Gleichgewichtswert nähert.

Will man daher ein Gel mit möglichst groben Teilchen haben, so läßt man trockene Gelatine nur in Wasserdampf quellen, während man Gele mit einem zunehmend größeren Anteil feinerer Teilchen bekommt, wenn man etwa ein so über Wasserdampf bereitetes Gel von 80% Gelatine bei 70° verflüssigt, mit Wasser gleichmäßig vermischt und bei niedrigerer Temperatur erstarren läßt. Es ist nun höchst überraschend[1]), daß, wenn man jetzt derartige Gele mit abnehmendem Gelatinegehalt bei niedriger Temperatur zum Quellen bringt, das Gel mit dem höchsten Gehalt am langsamsten quillt und sich anscheinend einem ganz niedrigen Quellungsmaximum nähert, während das von vornherein wasserhaltigste weitaus am raschesten und stärksten quillt. — Fig. 135 zeigt, wie groß diese Unterschiede sind. In ihr ist t die Zeit und a die aufgenommene Wassermenge. Die Versuche wurden nach dem *Hofmeisterschen* Verfahren (vgl. S. 948) ausgeführt. — Es erklärt sich dies nach dem oben Gesagten dadurch, daß das Gel mit dem größten Anteil grober Teilchen weit langsamer und weit weniger Wasser aufnimmt als die Gele, die zunehmend mehr kleinere Teilchen enthalten. Diese Versuche hatte *Arisz* mit 4 mm dicken Blättchen ausgeführt. Nahm er feinere — solche von 1—0,5 mm Dicke, aber vom gleichen, ziemlich hohen Gelatinegehalt von 50% —, so ist nicht nur die Q. G. groß, auch das Maximum, dem das Gel anscheinend zustrebt, liegt um so höher, je geringer die Dicke ist: Weil eben bei der raschen und innigen Einwirkung des Wassers in diesen feineren Blöcken die Aufteilung der Teilchen höherer Ordnung in kleinere schneller vor sich geht und diese mehr und schneller Wasser binden.

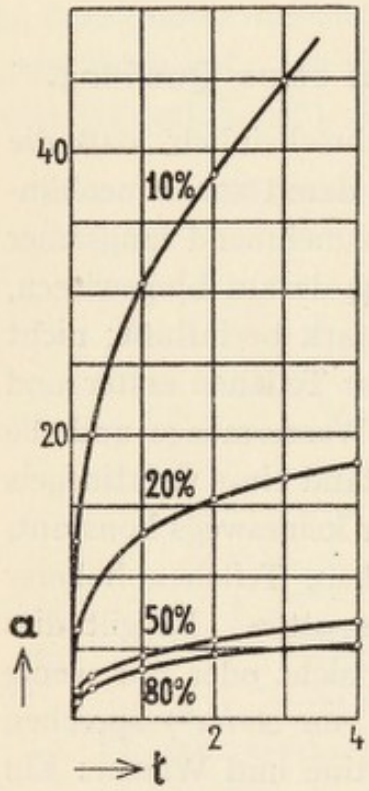


Fig. 135. Abhängigkeit der Quellung eines Gelatinegels vom Gelatinegehalt.

Alle Erfahrungen sprechen also dafür, daß sich in einem Gelatinegel unabhängig von seinem Quellungszustand Gleichgewichte zwischen den Teilchen verschiedener Größe einstellen, die die Quellungsgeschwindigkeit

[1]) *Arisz*, Kolloidchem. Beihefte **7**, 51 u. folg. (1915).

und das (scheinbare) Quellungsmaximum stark verändern. Es sei nur noch erwähnt, daß, wenn man angequollene Gele altern läßt, die Quellungsfähigkeit wegen der Vergröberung der Teilchen abnimmt. Überaus verwickelte Verhältnisse treten auf, wenn man Gele bei anderen Temperaturen als denen, bei denen man sie zum Quellen bringt, altern läßt. Hier muß bezüglich Einzelheiten auf die Arbeit von *Arisz* verwiesen werden. Unter Umständen beobachtete man dabei, daß ein bei 10° gequollenes Gel bei 20° zuerst entquillt, ehe es rasch weiter quillt: Vielleicht eine Äußerung der zu erwartenden Tatsache, daß der Quellungswärme gemäß bei genau gleichem Zustand des Gels das Quellungsmaximum mit steigender Temperatur abnehmen sollte.

Der Umstand, daß sich diese polydispersen Gleichgewichte mit flüssigem Wasser rascher einstellen als mit Wasserdampf, und daß sie die Quellung stark beeinflussen, ist wohl, wie oben schon kurz bemerkt wurde (vgl. S. 926), an den Erscheinungen beteiligt, die man als das *Schroedersche* Paradoxon bezeichnet, und die früher eingehend erörtert wurden.

Wenn man bedenkt, daß sich alle diese Einflüsse gleichfalls bei der Quellung der Gelatine in wäßrigen Elektrolytlösungen geltend machen, so werden die verwickelten Kurven, wie sie *Wo. Ostwald* (vgl. S. 951) beschrieben hat, verständlich. Man müßte ja bei der Quellung zuerst entscheiden, wieweit die Elektrolyte das polydisperse Gleichgewicht verschieben, wieweit das eigentliche Quellungsgleichgewicht. Eine gewisse Möglichkeit, beide Fälle zu sondern, hat man; denn der Einfluß der Elektrolyte auf die Sol-Gel-Umwandlung betrifft vielleicht weitgehend nur das polydisperse Gleichgewicht. Allerdings hat man bei dem bisher angewandten Meßverfahren wesentlich die Geschwindigkeit der Einstellung dieser Gleichgewichte bestimmt. Möglicherweise beruht die Ähnlichkeit der von *Wo. Ostwald* beobachteten Quellungskurven in verschiedenen Elektrolytlösungen mit den *Schroederschen* Kurven für die Zähigkeitszunahme bei der Sol-Gel-Umwandlung in den gleichen Lösungen (vgl. S. 972) darauf, daß man bei den Quellungsversuchen auch nur die Verschiebung des polydispersen Gleichgewichts und die dadurch bedingte Quellung mißt, nicht die Quellung streng vergleichbarer Gelatinegele von gleichem inneren Bau.

Bei Kautschukgelen mit organischen Flüssigkeiten scheinen sich nach den Versuchen von *E. Posnjak*[1]) die Gleichgewichte glatter einzustellen; aber auch bei ihnen besteht nach *F. Kirchhof*[2]) ein ausgesprochener Unterschied zwischen der Quellung in der Flüssigkeit und der im Dampf: Im

[1]) Loc. cit., S. 927.
[2]) Loc. cit., S. 959.

Dampf ist die Q. G. viel geringer, das scheinbar erreichte Quellungsmaximum liegt niedriger. Es hat also den Anschein, als ob auch hier die Teilchen höherer Ordnung in solche niederer Ordnung von der Flüssigkeit rascher aufgespalten werden als im Dampf.

Der gleiche Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit von Flüssigkeit und Dampf ist nicht ohne andere Beispiele: So bildet sich Purpureochromchlorid stürmisch bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf violettes Chromchlorid, während mit gasförmigem Ammoniak die Reaktion nur in ganz geringem Betrage vor sich geht[1]).

Die Entstehung von Gelen aus grobkristallinen Stoffen.

Quellung oder Auflösung eines Koagels und die Sol-Gel-Umwandlung sind die häufigsten Wege, auf denen Gele entstehen. Gebilde, die man wahrscheinlich als Gele ansprechen wird, kommen aber bisweilen folgendermaßen zustande: Grobkristalline Stoffe können durch chemische Einwirkungen so verändert werden, daß schließlich nur ein gelartiges Gerüst hinterbleibt. Ein Beispiel dieser Art beobachtet man bei der Herstellung des Al_2O_3-Sols (vgl. S. 716). Man erzeugt dabei zunächst einen kristallinischen Niederschlag von basisch-essigsaurem Aluminiumsalz, indem man eine essigsaure Lösung des *Al*-Azetats erhitzt. Wenn man diesen Niederschlag häufig mit destilliertem Wasser auswäscht, so wird er allmählich zu einer klebrigen amorphen Masse, die man für ein Gel ansehen möchte, und dieses peptisiert sich schließlich im Wasser. Durch Entfernen der Essigsäure ist also $Al(OH)_3$ hinterblieben, dessen Atome anscheinend unter diesen Bedingungen nicht ein grobkristallines Raumgitter zu besetzen vermögen, sondern eine feinkristallinische oder amorphe Masse bilden.

Von manchen Silikaten wird beschrieben, daß sie unter Einwirkung von Säuren in Gallerten umgewandelt werden, so z. B. vom Gadolinit[2]). Allerdings ist es hier, wie in allen diesen Fällen, nicht leicht zu entscheiden, ob nicht doch zuerst ein Sol entsteht, das nur sehr rasch gelatiniert; bei der Kieselsäure, die unter Umständen auch in einer löslichen Form auftreten kann (vgl. S. 859), liegt diese Möglichkeit näher als beim schwer löslichen Aluminiumhydroxyd.

Diese Vorgänge spielen bei mineralogischen und geologischen Fragen eine gewisse Rolle. Viele Mineralien, die man als Gele anzusehen geneigt

---

[1]) *Christensen*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **4**, 229 u. folg. (1893).

[2]) Siehe *Klockmann*, Lehrbuch der Mineralogie. 5.—6. Aufl. Stuttgart 1912. S. 551.

ist, sind vielleicht nicht als Koagele aus Solen entstanden, sondern in dieser Weise unmittelbar durch chemische Wechselwirkung aus kristallinischen Mineralien. Seit *Cornu*[1]) auf die Wichtigkeit der Gele im Mineralreich hingewiesen hat, scheint man bisher noch nicht in größerem Maßstabe planmäßig untersucht zu haben, ob die nach den äußeren Kennzeichen als Gele anzusehenden Mineralien es auch wirklich sind. Das röntgenspektrographische Verfahren würde zunächst zu entscheiden erlauben, wieweit sie amorph oder feinkristallinisch sind, die Prüfung des Adsorptionsvermögens gegenüber Farbstoffen würde diese Erfahrungen ergänzen und über die Frage der elektrischen Ladung, der etwaigen Austauschadsorption u. a. Auskunft geben. Es ist bei den langen Zeiträumen, mit denen in der Geologie zu rechnen ist, wahrscheinlich, daß man auch vorzüglich die Gebilde beobachten wird, die aus den Gelen durch langsames Kristallisieren entstehen. Die Beobachtung *Cornus*, daß man oft Gelen und Kristallen gleicher Zusammensetzung begegnet, gehört schon hierher.

Ein besonderer Fall dieser mineralogischen Kolloidchemie sind die vielen teils anorganischen, teils organischen gelartigen Gebilde der Ackerkrume. Hier haben namentlich die Forschungen *P. Ehrenbergs*[2]) u. a. unsere Kenntnisse wesentlich bereichert.

Einige besondere Fälle der Gelbildung.

Wie aus dem Verhalten der Seifengele hervorgeht, können die Gele Zwischenstufen sein zwischen einem Sol und einem Koagel, welch letzteres im schließlichen Gleichgewicht mehr oder weniger grobkristallinisch sein wird. Es hat den Anschein, als ob bei vielen Vorgängen Gele als Zwischenstufen auftreten, auch dort, wo man zunächst nicht damit gerechnet hat. So spricht viel dafür, daß ihre vorübergehende Bildung bei den hydraulischen Bindemitteln sehr zu berücksichtigen ist. Man kann denen recht geben[3]), die der Meinung sind, daß die auf Grund der Phasenlehre klargelegten Gleichgewichte noch keine Auskunft darüber erteilen, weshalb das schließlich entstehende mehrphasige System hydraulische Eigenschaften hat, weshalb es also zu einer zusammenhängenden Masse zusammenbackt; dasselbe Phasengleichgewicht könnte gelten, wenn man es nur mit einem losen Haufen von Kristallen zu tun hätte. Beim Erhärten

[1]) Vor allem eine Reihe von Abhandlungen in der Kolloidzeitschr. **4** (1909). Über ausgesprochen gallertartige SiO_2- und Al_2O_3-haltige Gele siehe z. B. *Weißenberger*, Kolloidzeitschr. **27**, 69 (1920).

[2]) Die Bodenkolloide. Dresden u. Leipzig 1915.

[3]) Siehe *Wo. Ostwald* u. *Wolski*, Kolloidzeitschr. **27**, 78 (1920).

des Portlandzements konnte *Hermann Ambronn*[1]) mikroskopisch und ultramikroskopisch nachweisen, daß sich dabei ein Gel bildet; dies verkittet die Zementklinkerteilchen miteinander, es wird außerdem von Kristallnadeln durchsetzt, so daß schließlich die harte, zusammenhängende Masse entsteht. Nach weiteren Untersuchungen, wie denen von *W. Michaelis*[2]), *Keisermann*[3]) u. a. hat man sich also folgendes Bild vom Abbinden des Zements zu machen: Die bei hoher Temperatur gebrannten Zementklinker enthalten *Ca*-Silikate und -Aluminate, die bei gewöhnlicher Temperatur gegen Wasser nicht beständig sind. Sie werden angegriffen, hydratisiert und lagern sich zu anderen Verbindungen um; dabei treten das genannte Gel und die es durchsetzenden Kristallnadeln auf, die Zusammenhalt und Härte des abgebundenen Zements bedingen. Nach *Keisermann*[4]) sind das Gel und die Nadeln, auf welche beide es für das Erhärten ankommt, Monokalziumsilikat; das Aluminat sei nur wichtig, weil es die Schmelztemperatur herabsetze und die Hydratationszeit verkürze. Er untersuchte planmäßig die verschiedene Färbbarkeit der bei diesen Vorgängen auftretenden festen Phasen, wobei sich der Gegensatz von positiven und negativen Adsorbentien gegenüber basischen und sauren Stoffen als wertvoll erwies: Aluminate ließen sich von Patentblau (einem sauren Farbstoff) in alkalischen Lösungen färben, nicht die negative Kieselsäure und Silikate; die Kieselsäure dagegen mit Methylenblau; die Silikate mit Methylenblau in Lösung von Essigsäure, durch welche die Kieselsäure in Freiheit gesetzt wurde; Kalk wurde durch alkoholische Anthrapurpurinlösung nachgewiesen.

Es ist wahrscheinlich, daß es sich beim Abbinden des Stuckgipses um ähnliche Vorgänge handelt. Auch hier genügt die Angabe, das Halbhydrat gehe in ein beständiges, schwerer lösliches Dihydrat über, nicht, um zu erklären, weshalb die Masse hart und zusammenhängend abbindet. Dies würde verständlich, wenn man annähme, das Dihydrat scheide sich aus übersättigter Lösung als Gel aus, und aus diesem Gel bilde sich erst ein eng verfilztes Koagel von kristallinischem Dihydrat. Zugunsten eines derartigen Vorganges lassen sich durchaus die Beobachtungen von *Wo. Ostwald* und *Wolski* deuten[5]): Verfolgt man den Verlauf des Abbindens mit dem Viskosimeter, so haben die Kurven, die die Abhängigkeit der Aus-

---

[1]) Tonindustriezeit. **33**, 270, (1909).

[2]) Kolloidzeitschr. **5**, 9 (1909).

[3]) Kolloidchem. Beihefte **1**, 423 (1910).

[4]) Siehe aber auch *W. Michaelis*, Kolloidzeitschr. **7**, 320 (1910).

[5]) Loc. cit., S. 979; ferner vor allem *Cavazzi*, Kolloidzeitschr. **12**, 196 (1913); *J. Traube*, ebendort **25**, 62 (1919).

laufszeit von der Zeit wiedergeben, eine autokatalytische Form, wie sie bei verwandten kolloidchemischen Vorgängen (dem Gelatinieren von Solen, dem Adsorptionsrückgang u. a. m.) bekannt sind; auch die Abhängigkeit dieses Verlaufes vom Gehalt des Gipsbreies an Gipsmehl und seiner Feinheit steht mit dieser Auffassung im Einklang[1]).

Eine Gelbildung, die vielleicht für mehrere andere kolloidchemische Vorgänge als vorbildlich gelten kann, ist die Verwandlung von Styrol in Metastyrol. Nach *Stobbe* und *G. Posnjak*[2]) verwandelt sich das Styrol — $C_6H_5CH = CH_2$ — beim Erwärmen und im Licht in eine, sei es glasartige, sei es gallertartige Masse. Diese ist als ein Gel anzusehen, dessen Micellen aus Metastyrol bestehen, einem polymeren Kohlenwasserstoff, der aber im Gegensatz zum Styrol nicht ungesättigt ist und beim Destillieren wieder in Styrol zerfällt. Als Gelflüssigkeit ist eine mehr oder minder kleine Menge Styrol in dem Gel enthalten. Auch hier ergeben viskosimetrische Messungen, daß der zeitliche Verlauf beim Belichten autokatalytisch ist[3]).

Stobbe und *G. Posnjak* weisen schon darauf hin, daß der Kautschuk wahrscheinlich zur Gruppe derartiger Gele gehört. Dem frischen Milchsaft der kautschukliefernden Pflanzen kann der Stoff, der später zum Kautschuk wird, als leichtflüssiges Öl entzogen werden. Dieses polymerisiert sich unter dem Einfluß von Licht, Feuchtigkeit und Säuren zum Kautschuk, einem Gel, das wohl, wie das Metastyrol, aus Micellen einer hochpolymerisierten Verbindung besteht — wohl aus einem Polymeren des Dimethylzyklooktadiens — neben einem Rest der ursprünglichen oder einer weniger polymerisierten flüssigen Verbindung. Auf die schon eingehender bearbeitete Kolloidchemie des Kautschuks sei hier nicht näher eingegangen[4]). Es sei nur noch erwähnt, daß die ursprüngliche Kautschukmilch wie die tierische Milch weitgehend einem durch Eiweiß geschützten, hydrophoben Sol gleicht, und daß die Aufnahme des Schwefels beim Vulkanisieren des Kautschuks vielleicht in ihrer zeitlich ersten Stufe als Adsorption anzusehen ist.

Bei einer Reihe von Gelen organischer Stoffe macht sich der bei den Seifengelen (vgl. S. 973) betonte Umstand geltend, daß sie als unbeständige

---

[1]) Es sei übrigens auch auf die Untersuchungen von *Kohlschütter* u. *G. Walther* [Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 159 (1919)] über das Verhalten des Kalkbreies hingewiesen.

[2]) Lieb. Ann. **371**, 259 (1909).

[3]) Die Ähnlichkeit mit vielen anderen Gelatinierungsvorgängen kann hier natürlich äußerlich sein; es vollzieht sich dabei auch eine rein chemische Umwandlung.

[4]) Siehe z. B. *Wo. Ostwald*, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, S. 173 u. folg.

Zwischenstufe auftreten; im Laufe der Zeit verwandeln sie sich, wie beim Koagel der Seife, in Kristallmassen neben der gesättigten Lösung. *Hatschek*[1]) hat das Gel des Kamphorylphenylthiosemikarbazids untersucht. Dessen alkoholische Lösung, rasch abgekühlt, erstarrt zu einem Gel, aus dem bei Zimmertemperatur erst ein von Kristallen durchsetztes Gel neben wenig Flüssigkeit, schließlich eine Kristallmasse unter der gesättigten, nicht mehr gallertartigen Lösung entsteht. Bei Gehalten über 5% beobachtete man das Gel als einen nur wenige Sekunden oder Minuten beständigen Zwischenzustand. Ähnlich verhält sich das von *Hardy*[2]) beschriebene 5-Dimethylamidoanilo-3-4-diphenylzyklopenten-1-2-dion. Hier eignen sich eine ganze Reihe von Flüssigkeiten als Dispersionsmittel. Die Gele sind dann verschieden beständig: das Äthyläthergel nur minutenlang, das Gel des Kohlenstofftetrachlorids und der Lösung von Wasser in Äthylalkohol und in Azetaldehyd tagelang. Schließlich entstehen Kristalle neben der gesättigten leichtflüssigen Lösung. Bei höheren Temperaturen kann das Gel wieder zu einem Sol verflüssigt werden. Ein wäßriges Gel erhielten *Doehle* und *Rassow*[3]), wenn sie eine Lösung des Kaliumsalzes der Sulfosäure des Benzothiazolmethansulfids mit einer Sublimatlösung zusammengossen. Die gelbildenden Micellen bestehen wahrscheinlich aus dem normalen *Hg*-Salz dieser Sulfosäure; aus diesem Sol scheidet sich im Laufe der Zeit ein basisches *Hg*-Salz ab. Die Gallerten, die einige Baumwollfarbstoffe, wie Baumwollrot, Chrysophenin u. a., in wäßriger Lösung geben, hat *Haller*[4]) untersucht. Physiologisch wichtig ist, daß wässerige Lösungen harnsaurer Salze, namentlich die des harnsauren Lithiums, in der Hitze bereitet, beim Abkühlen zuerst gallertartig erstarren; die Gallerte verwandelt sich allmählich in einen Kristallbrei[5]).

Es sei hier daran erinnert, daß die rauchlosen Pulver Gele sind, die aus geeignet nitrierten, mit organischen Flüssigkeiten gelatinierten Nitrozellulosen bestehen; als gelatinierende Flüssigkeiten benutzt man Alkohol-Äthyläther, Essigester u. a., neuerdings auch Nitroglyzerin. Verschiedene Zusätze, wie Kampfer, Diphenylamin u. a., dienen dazu, die Zersetzungsgeschwindigkeit zu verringern, die die allzu brisanten Sprengstoffe als Treibmittel ungeeignet machen, und die Beständigkeit zu erhöhen; diese Nitroverbindungen neigen ja zu einer autokatalytischen Selbstzersetzung.

[1]) Kolloidzeitschr. **11**, 158 (1912).
[2]) Proc. Roy. Soc. London **87**, A, 29 (1912).
[3]) Kolloidzeitschr. **12**, 71 (1913).
[4]) Kolloidzeitschr. **22**, 49 (1918).
[5]) Siehe namentlich *Schade* u. *Boden*, loc. cit., S. 871.

Die Dichte der Gele.

Wie schon mehrfach betont (vgl. S. 926), tritt beim Quellen eine Volumverkleinerung ein: Das gequollene Gel hat ein kleineres spezifisches Volum, als sich additiv aus den spezifischen Volumen von Xerogel und quellender Flüssigkeit berechnet. Dies hat *Lüdeking*[1]) zuerst an Gelatinegelen nachgewiesen, *Rodewald*[2]) eingehend an Stärkekörnern untersucht; eine Reihe weiterer Messungen stammt von *Katz*[3]). Auch bei der Quellung von Kautschuk in organischen Flüssigkeiten beobachtet man diese Volumverkleinerung[4]). Man mißt sie, indem man mit Hilfe eines Pyknometers die Dichte des trockenen und gequollenen Gels bestimmt; bei mit Wasser gequollenen Gelen eignet sich Petroläther als Pyknometerflüssigkeit. Die Volumkontraktion C bedeutet im folgenden die Volumänderung in Kubikzentimetern, wenn 1 g trockenen Gels a g (bzw. Millimol) der quellenden Flüssigkeit aufnimmt, also die Differenz des berechneten Volums und des beobachteten. Tab. 186 lehrt, wie sich beim Kasein C mit dem Wassergehalt des Gels ändert. Die Volumverkleinerung ist also relativ am größten bei

Tabelle 186.

Volumkontraktion bei der Quellung von Kasein in Wasser.

$\gamma = 0{,}088$; $\delta = 0{,}229$.

a (pro Gramm trockenes Kasein aufgenommene Wassermenge in g | Millimol)	C (beob.)	C (berech.)
0 | 0	0	0
0,0269 | 1,49	0,0077	0,0092
0,0806 | 4,47	0,0217	0,0229
0,1207 | 6,695	0,0317	0,0304
0,1661 | 9,22	0,0379	0,0370
0,2139 | 11,87	0,0414	0,0425

den ersten aufgenommenen Flüssigkeitsmengen; sie verhält sich demnach der Quellungswärme ähnlich. So kommt es[5]), daß sie sich auch durch die gleiche Formel ausdrücken läßt wie diese (vgl. Formel (1), S. 937),

$$C = \frac{\gamma a}{\delta + a}. \qquad (1)$$

[1]) Wied. Ann. **35**, 552 (1888).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 193 (1897).
[3]) Kolloidchem. Beihefte **9**, 70 u. folg. (1917).
[4]) *E. Posnjak*, Kolloidchem. Beihefte **3**, 431 (1912).
[5]) *Katz*, loc. cit. unter [3]).

Wieweit die Übereinstimmung geht, zeigt Tab. 186, in der sich die Konstanten γ und δ auf die in Gramm ausgedrückten a-Werte beziehen. C und Q sind einander tatsächlich angenähert proportional, und das Volumverhältnis $\frac{C}{Q}$ für verschiedene in Wasser quellende Gele wenig verschieden. Es ist dieser Zusammenhang verständlich, da ja Wärmetönung wie Volumkontraktion Äußerungen der Anziehung zwischen Xerogel und Flüssigkeit sind.

Die Wärmeausdehnung der Gele.

Der kubische thermische Ausdehnungskoeffizient eines Gels unterscheidet sich anscheinend meist wenig von dem der quellenden Flüssigkeit. So fand *v. Bjerkén*[1]) für ein Glyzerogel der Gelatine zwischen 13 und 32° einen Wert von 0,00047, während das Glyzerin, aus dem das Gel bereitet war, zwischen 11 und 40° einen Wert von 0,00046 hatte. Es überwiegt also der Einfluß der stärker sich ausdehnenden Flüssigkeit.

Ein merkwürdiges Verhalten bezüglich der Wärmeausdehnung zeigen manche Gele in gedehntem Zustande. Am Kautschuk ist es als besonders auffallend zuerst untersucht worden[2]). Dehnt man ein dünnes Band von Rohkautschuk rasch auf ein Vielfaches seiner ursprünglichen Länge, so erwärmt es sich so stark, daß es sich in der Mitte heiß anfühlt. Schreckt man es in diesem heißen, gedehnten Zustande durch kaltes Wasser ab, so zieht es sich nicht sofort beim Freilassen auf seine alte Länge zusammen, wie es unabgeschreckt tun würde; es behält vielmehr zunächst die durch die Dehnung erzeugte Länge und erreicht erst unter eigentümlichen Verkrümmungen seinen Anfangszustand wieder.

Im Gegensatz zu dem, was die Regel ist, erwärmt sich also der gespannte Kautschuk bei weiterer Ausdehnung. Thermodynamisch ist dann zu fordern, daß sich ein gespanntes Kautschukband beim Erwärmen zusammenzieht, beim Abkühlen ausdehnt. Dies trifft zu, wenn man rasch erwärmt und rasch abkühlt[3]).

Ein gleiches Verhalten zeigt nach Versuchen von *v. Bjerkén*[1]) eine Leimgallerte. In der Form eines Bandes zwischen zwei Glasröhren gespannt, zog sie sich beim Erwärmen zusammen und dehnte sich beim Abkühlen wieder aus, und entsprechend wurde beim Ausdehnen eine Erwärmung, beim Zusammenziehen eine Abkühlung beobachtet. Hierbei wurde nun auch die wichtige Tatsache nachgewiesen, daß der Gelzustand eine

[1]) Wied. Ann. **43**, 817 (1891).
[2]) Namentlich *Joule*, Phil. Trans. Roy. Soc. London **149**, 101 (1859).
[3]) *v. Bjerkén*, loc. cit. unter [1]).

Voraussetzung für diese Erscheinung ist. An der trocknen Leimgallerte zeigt sich das eigentümliche Verhalten nicht. Sie kühlte sich beim Ausdehnen ab. Da sich dies für Wasser bzw. für die wäßrige Glyzerinlösung bei dem für diese Versuche benutzten Temperaturgebiet von 15—45° von selbst versteht, so folgt daraus, daß eben erst beim Gel die Erscheinung auftritt. Zahlenmäßig lassen sich diese Eigentümlichkeiten der Wärmeausdehnung noch schwer wiedergeben, da sich Hysteresiserscheinungen stark geltend machen.

Mir will es scheinen, als ob es bei diesen Vorgängen wesentlich auf die Gleichgewichte ankommt, die man zwischen Teilchen höherer und niederer Ordnung in diesen Gelen anzunehmen Grund hat. Dehnt man ein solches Gel sehr stark, so werden Teilchen höherer Ordnung in solche niederer auseinander gezerrt. Es entsteht dadurch neue Grenzfläche und die im Gel enthaltene Flüssigkeit — auch im Rohkautschuk wird man bei der Ähnlichkeit mit der Leimgallerte eine gewisse Menge quellend wirkender Flüssigkeit annehmen (vgl. auch S. 981) — benetzt diese Grenzfläche, und es tritt infolge der Quellungswärme eine Erwärmung ein. Daß sie so erheblich sein kann, rührt wohl daher, daß ja die entwickelte Quellungswärme gerade bei der ersten aufgenommenen Flüssigkeitsmenge sehr groß ist (vgl. S. 937). Schreckt man, wie in den obenerwähnten, an dem Kautschuk ausgeführten Versuchen, das gedehnte Gel rasch ab, so bringt man es in ein Temperaturgebiet, in dem die Rückverwandlung der Teilchen niederer Ordnung in solche höherer Ordnung nicht so rasch vor sich geht, man kann daher die allmähliche Rückkehr in den alten Zustand verfolgen. Wenn man ein gespanntes Gel rasch erwärmt, so wird eine gewisse Entquellung und Zusammenziehung stattfinden[1]), beim Abkühlen entsprechend Quellung und Ausdehnung, während sich beim langsamen Erwärmen die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen den Teilchen verschiedener Ordnung unter Einwirkung der quellend wirkenden Flüssigkeit (vgl. S. 975) überwiegend bemerkbar macht und das Verhalten ändert. Eindeutig wird man diese Erscheinungen erst erklären können, wenn die Gleichgewichte zwischen den Teilchen verschiedener Ordnung näher bekannt sind, und man namentlich auch die Quellung gespannter Gele näher untersucht hat.

Es verdient bemerkt zu werden, daß auch gespannte Muskeln ein ähnliches von der Regel abweichendes Verhalten bei der Wärmeausdehnung zeigen[2]).

---

[1]) Auch *Arisz* (vgl. S. 977) beobachtete ja beim raschen Erwärmen Entquellen.

[2]) *Schmulewitsch*, Wien. Medizin. Jahrb. **15**, 3 (1868); *Samkowy*, Pflüg. Arch. **4**, 399 (1874); *Blix*, Zeitschr. f. Biolog. **21**, 190 (1885).

Die elastischen Eigenschaften der Gele.

In ihren elastischen Eigenschaften gleichen die Gele weitgehend festen Stoffen[1]). Auch bei ihnen hat man daher die erhebliche Zahl der die Elastizität kennzeichnenden Konstanten zu berücksichtigen wie bei diesen. Die Theorie der Elastizität der Gele erhält dadurch noch ein besonderes Gepräge, daß mehrere dieser Gebilde, wie der Kautschuk z. B., sich durch sehr auffallende elastische Eigenschaften auszeichnen. Auf diese Verhältnisse näher einzugehen, ist hier nicht am Ort[2]); es sollen nur einige elastische Eigenschaften in ihrer Beziehung zum Quellungsgrad betrachtet und darauf hingewiesen werden, wieweit diese mechanischen Eigenschaften Auskunft versprechen über den Bau der Gele.

Drei elastische Konstanten seien zunächst berücksichtigt: Der Kompressibilitätskoeffizient β — das Verhältnis der relativen Volumveränderung zur Druckänderung bei allseitigem Druck —, der Elastizitätsmodul der Dehnung E_D — das Verhältnis der Beanspruchung zur elastischen Veränderung bei einseitiger Dehnung — und die Elastizitätszahl μ — das Verhältnis der relativen Querkontraktion zur relativen Längenänderung bei einseitiger Dehnung. Zwischen den drei Größen besteht nach der Elastizitätstheorie folgender Zusammenhang:

$$E_D = \frac{3\,(1-2\,\mu)}{\beta}. \qquad (1)$$

Die Kompressibilität von Gelen ist nur wenig untersucht worden; am eingehendsten hat noch *Barus*[3]) die der Gelatinegele gemessen. Seine Anordnung war die folgende: Das Gel befand sich in einem Kapillarrohr, grenzte oben an einen Quecksilberfaden, der fest in seiner Lage gehalten wurde, unten gleichfalls an einen Quecksilberfaden, der, mit einer hydraulischen Pumpe verbunden, den Druck übertrug. Die Verschiebung des unteren Meniskus bei bekanntem Druck gestattete die Berechnung des Kompressibilitätskoeffizienten. Bei mäßigem Druck war die Kompressibilität der Gelatinegele bei Zimmertemperatur ziemlich groß, $\beta = 10 \cdot 10^{-6}$; bei festen Stoffen liegt der Wert ja meist in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-6}$.

---

[1]) So geben Gelatinegele, die sich in Reagenzgläsern befinden, beim Anschlagen der Gläser einen bestimmten, mit den Eigenschaften der Gele veränderlichen, musikalischen Ton [*H. N. Holmes, W. E. Kaufmann* u. *Nicholas*, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1329 (1919)].

[2]) Siehe u. a. *Villari*, Pogg. Ann. **143**, 88 (1871); *Röntgen*, ebendort **159**, 601 (1876); *Russner*, Wied. Ann. **43**, 533 (1891); *Lundal*, ebendort **66**, 741 (1898); *O. Frank*, Ann. d. Physik (4), **21**, 602 (1906).

[3]) Amer. Journ. of Scienc. **6**, 285 (1898); Scienc. **8**, 681 (1898).

Stieg die Temperatur und verwandelte sich das Gel dabei in ein Sol, so wuchs auch β und erreichte einen Wert von $48 \cdot 10^{-6}$; dieser ist praktisch dem des Wassers gleich.

Besser unterrichtet ist man über den Elastizitätsmodul der Dehnung. Man findet ihn, indem man einen Zylinder oder ein Band des Gels mit Hilfe eines angehängten Gewichtes P dehnt und die Längenänderung Δ bestimmt. Ist die Länge des Zylinders l, sein Durchmesser $2r$, so ist bei nicht allzu starker Dehnung die Längenänderung der Länge und dem Gewicht P proportional, dem Querschnitt umgekehrt proportional, und der Proportionalitätsfaktor ist das Reziproke des Elastizitätsmoduls, denn je elastischer der Körper, um so geringer die Dehnung, also

$$E_D = \frac{P}{\pi r^2} \cdot \frac{l}{\Delta}. \tag{2}$$

Der Elastizitätsmodul hängt nun stark vom Quellungsgrad ab, und zwar wächst er, nach Messungen von *Leick*[1]) an Gelatinegelen und von *Reinke*[2]) an Laminariascheiben, mit steigendem Gehalt an disperser Phase c, quadratisch an, also

$$E_D = kc^2. \tag{3}$$

Wieweit dies zutrifft, zeigt Tab. 187.

Tabelle 187.

Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls vom Quellungsgrad bei Gelatinegelen.

c (in %)	E_D (kg/qmm · 10^3)	$k \cdot 10^5$
10,0	2,42	2,4
10,2	2,66	2,6
18,6	9,78	2,8
18,9	9,77	2,7
30,0	15,45	1,7
32,0	21,57	2,1
45,0	29,44	1,5

Bei kleinen Gehalten an disperser Phase, also hohen Quellungsgraden, wird E_D sehr klein, schließlich 0.

Da sich, wie eben ausgeführt, β beim Übergang vom Gel zum Sol nur in engen Grenzen ändert, so folgt aus Gleichung (1), daß die starke Abnahme des E_D nur mit einer entsprechenden Änderung des μ verbunden

[1]) Ann. d. Physik (4), **14**, 139 (1904).

[2]) Loc. cit., S. 926.

sein kann, worauf *Katz*[1]) aufmerksam gemacht hat. Nach der Theorie der Elastizität ist für kleine Dehnungen μ, das Verhältnis der relativen Querkontraktion zur relativen Längenänderung, gleich $^1/_2$, wenn sich das Gesamtvolum nicht ändert. Dies ist bei einer Flüssigkeit der Fall, deren Moleküle frei beweglich sind, bei der also die Querkontraktion der Längenänderung so weit zu folgen vermag, daß das Volum unverändert bleibt. Nach Gleichung (1) ist aber für $\mu = {}^1/_2$ der Elastizitätsmodul gleich 0, was ja auch für die Flüssigkeiten zutrifft. Wird E_D sehr klein, wie für stark gequollene Gele, so wird sich μ dem Wert $^1/_2$ mehr und mehr nähern. Nach Versuchen von *Maurer*[2]) an Gelatinegelen war μ tatsächlich von diesem Wert nicht zu unterscheiden. *v. Bjerkén*[3]) konnte noch nachweisen, daß auch bei großen Dehnungen, bei denen μ nicht mehr gleich $^1/_2$ ist, das Volum einer Gelatinegallerte praktisch unverändert bleibt. Es ist zu erwarten, daß bei geringen Quellungsgraden μ zunehmend mehr vom Werte $^1/_2$ abweichen wird. Da β sehr klein ist, genügen gemäß Gleichung (1) ja geringe Abweichungen des μ vom Werte $^1/_2$ (in den Promillen und darunter), um die an Gelen beobachteten Werte des Elastizitätsmoduls zu ergeben. Bei festen Stoffen, wie Metallen u. dgl., hat μ Werte bis 0,2 herab.

Bezüglich der Elastizitätszahl μ gleichen die Gele also weitgehend einer Flüssigkeit, und dies um so mehr, je stärker sie gequollen sind. Damit stehen noch zwei andere Eigenschaften im Einklang[4]): Daß die Zugfestigkeit der Gele verhältnismäßig klein ist und stark mit der Quellung abnimmt, während ihre Biegsamkeit groß ist und mit ihr zunimmt; als Maß der Biegsamkeit gilt die Dehnung, bei der das Gel zerreißt. Ausgedehnte Messungsreihen an gut gekennzeichneten Gelen liegen allerdings nicht vor. Aber *Reinke* fand, daß bei Laminaria die Kraft, die zum Zerreißen erforderlich ist, auf $^1/_{10}$ sinkt, wenn beim Quellen 350 Volumprozent Wasser aufgenommen werden. Ähnliches ergeben Versuche von *W. Herzberg*[5]) an Papier verschiedenen Wassergehaltes; hier wurde auch nachgewiesen, daß die Bruchdehnung mit dem Wassergehalt anwächst. Auch von Kautschuk ist bekannt, daß seine Zugfestigkeit gering, seine Bruchdehnung groß ist. Der Grenzwert der Zugfestigkeit, dem sich ein in Wasser gequollenes Gel nähern würde, wäre also die Zugfestigkeit des Wassers selbst, wie sie bei den auf S. 14 geschilderten Versuchen beobachtet wurde (in der Größen-

[1]) Kolloidchem. Beihefte **9**, 151 (1917).
[2]) Wied. Ann. **28**, 628 (1886).
[3]) Loc. cit., S. 984.
[4]) Siehe *Katz*, Kolloidchem. Beihefte **9**, 151 u. folg. (1917).
[5]) Papierprüfung. Berlin 1902. S. 9.

ordnung von 50—100 Atm. pro qcm). Die Bruchdehnung ist aber bei einem gequollenen Gel groß, weil es ja wie eine Flüssigkeit unter Aufrechterhaltung des Gesamtvolums leicht seine Gestalt, dem Zuge folgend, ändern kann.

Die Gleichgewichte zwischen Teilchen verschiedener Ordnung, die schon zum Erklären der Absonderlichkeiten der Wärmeausdehnung herangezogen wurden, werden auch die elastischen Eigenschaften stark beeinflussen. Dies ist allein schon durch den Umstand bewiesen, daß nach *Fraas*[1]) der Elastizitätsmodul von Gelatinegelen, die durch Erstarrenlassen von Solen gewonnen wurden, unmittelbar nach der Herstellung stark zunimmt und sich bei Zimmertemperatur erst nach etwa 24 Stunden einem bestimmten gut gekennzeichneten Werte nähert. Diese zeitliche Veränderlichkeit ist wieder sehr von der Vorgeschichte des Gels abhängig.

Es ist daher möglich, daß der Einfluß von Elektrolyten und anderen Fremdstoffen auf die elastischen Eigenschaften von Gelatinegelen mit der Fähigkeit dieser Stoffe zusammenhängt, die genannten Gleichgewichte zwischen Teilchen verschiedener Ordnung zu verschieben. In der Tat ist ein Zusammenhang zwischen der Veränderung des Elastizitätsmoduls von Gelatinegelen durch Fremdstoffe und deren Einfluß auf die Sol-Gel-Umwandlung unverkennbar. So erniedrigen nach *Leick*[2]) Chloride und Nitrate den Elastizitätsmodul von Gelatinegelen und benachteiligen entsprechend die Gelbildung (vgl. S. 972), während Natriumsulfat und Rohrzucker den Elastizitätsmodul erhöhen und die Gelbildung begünstigen.

Sollte die Wichtigkeit dieser Gleichgewichte für die Theorie der Elastizität von Gelen zutreffen, so möchte eine allgemeine Theorie der Elastizität, die nicht auf die Zahl und Größe dieser Micellen eingeht, kaum weiter fördern. Deshalb soll nicht näher darauf eingegangen werden, daß *Reiger*[3]) die *Maxwellsche* Theorie der Elastizität von Flüssigkeiten, die nur für zähe Flüssigkeiten statthaft erscheint[4]), auf Gele angewandt hat. Durch diese wird die Zähigkeit des Gels mit dem Elastizitätsmodul der Scherung und mit der Relaxationszeit verknüpft, und zwar ist die Zähigkeit gleich dem Produkt dieser beiden Größen. Die Relaxationszeit ist bekanntlich die Zeit, die nötig ist, damit die innere elastische Spannung auf $\frac{1}{e}$ des ursprünglichen Betrages sinkt. Man könnte hoffen, sie bei Gelen in der Weise zu

[1]) Wied. Ann. **53**, 1082 (1894).

[2]) Loc. cit., S. 987.

[3]) Physik. Zeitschr. **2**, 213 (1901).

[4]) *Reiger*, Ann. d. Physik (4), **31**, 51 (1910); siehe auch *Faust* u. *Tammann*, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 51 (1910).

messen, daß man die zeitliche Änderung der durch die Spannung im Gel hervorgerufenen Doppelbrechung verfolgte. Diese optisch gemessene Relaxationszeit scheint aber mit der für die mechanischen Vorgänge in Frage kommenden nicht übereinzustimmen[1]). Der Elastizitätsmodul der Scherung E_S ist mit dem der Dehnung durch die Gleichung

$$E_S = \frac{E_D}{2(1+\mu)}$$

verbunden.

Das ganze elastische Verhalten der Gele ist davon beherrscht, daß einerseits ein Zusammenhalt und eine Elastizität da ist wie bei festen Körpern; anderseits läßt der Umstand, daß die Flüssigkeitsmoleküle an Zahl meist sehr überwiegen, auch die Eigenschaften der Flüssigkeit so stark zutage treten, daß sich die Gele wie feste Flüssigkeiten verhalten. Wie sehr die Flüssigkeitsmoleküle überwiegen, wird einem lebendig, wenn man bedenkt, daß bei Zimmertemperatur ein 1—2%iges Gelatinegel noch erstarrt (vgl. S. 970). Nimmt man für die Gelatine ein Molargewicht von 10000 an — man könnte auch sehr wohl 50000 annehmen wie für Eiweiß (vgl. S. 765) —, so kommen auf 1 Mol Gelatine in einem 2%igen Gel rund 27000 Wassermoleküle. Daß die Eigenschaften des Wassers hervortreten, ist weniger erstaunlich, als daß eine so kleine Zahl von Gelatinemolekülen dem Gel Halt verleiht. Natürlich ist hierbei zu berücksichtigen, daß ein großer Teil der Wassermoleküle mit den Gelatinemolekülen zusammen die Micellen aufbaut, und daß daher die Zahl der Wassermoleküle, die als intermicellare Flüssigkeit den Micellen gegenüberstehen, kleiner ist.

Die geringe Menge eines gelbildenden Stoffes, die in manchen Fällen für die Gelbildung erforderlich ist, scheint mir als ein weiterer Umstand dafür zu sprechen, daß die molekulare Wirkungssphäre doch vielfach weiter reicht, als nur über eine Molekellage hinaus (siehe S. 430). Nähme man in dem eben erörterten Beispiel das Gelatinemolekül im Innern eines Würfels an, umgeben von den 27000 Wassermolekülen, so wären die Gelatinemoleküle etwa 6 $\mu\mu$ voneinander entfernt. Nun kann diese Zahl dadurch sehr verändert werden, daß diese Moleküle nicht kugelig, sondern etwa langgestreckt sind, und daß eben eine große Zahl von Wassermolekülen zu den Gelatinemicellen gehört. In jedem Fall kommt man aber wohl zu Entfernungen, die größer sind als der Durchmesser eines mittleren oder kleinen Moleküls.

---

[1]) *Reiger*, Ann. d. Physik (4) **31**, 93 (1910).

Eine merkwürdige Erscheinung, bei der sich die fest-flüssige Natur der Gele deutlich ausprägt, hat *Barus*[1]) beschrieben. Wenn er bei der oben (vgl. S. 986) erwähnten Kompressibilitätsmessung den Druck erheblich steigerte, so spitzte sich der untere Quecksilbermeniskus konisch zu, dann wurde plötzlich von der Spitze ein kleines Quecksilberkügelchen abgeschleudert, das mit großer Geschwindigkeit 10—20 cm weit in das Gel hineingeschossen wurde; die Anfangsgeschwindigkeit betrug mehrere Meter in der Sekunde, nahm aber rasch ab, der Durchmesser des Kügelchens war weniger als $^1/_{10}$ mm. Dieser Vorgang wiederholte sich mehrfach nacheinander bei konstant gehaltenem Druck.

Die Erklärung, die *Barus* hierfür gegeben hat, ist (etwas abgeändert) die folgende: Das Gel verhält sich zunächst wie ein fester Körper und hat eine gewisse Druckfestigkeit. Steigt der Druck, so wird das Quecksilber in einen Kapillarenraum hineingepreßt und die Spitze übt dort örtlich einen sehr hohen Druck aus, so daß schließlich vor der Spitze der Bau des Gels zusammenbricht und die Micellen zur Seite gedrängt werden. Bei dem so bedingten plötzlichen Nachlassen des Drucks wird ein Quecksilbertröpfchen abgerissen, das nun in das Gel hineingeschleudert wird; denn zwischen ihm und dem druckzuführenden Quecksilbermeniskus liegt zunächst nur Flüssigkeit, die den Druck überträgt. Aber das örtlich zerrissene Gel erstarrt von neuem, wohl namentlich deshalb, weil ja gesteigerter Druck das Gelatinieren begünstigen muß (vgl. S. 943), und so kann das Spiel von neuem beginnen.

Die optischen Eigenschaften der Gele.

Von diesen ist in erster Reihe die Doppelbrechung wichtig, die unter verschiedenen Umständen auftreten kann und deren mehrfach gedacht wurde. Man kann hier bei den Gelen (und Xerogelen) klar die verschiedenen Möglichkeiten unterscheiden, deren Sonderung sonst schwer ist.

Bei den Solen (vgl. S. 562) stand man vor der Frage, ob die Strömungsdoppelbrechung auf einer Stäbchendoppelbrechung oder einer Eigendoppelbrechung der Micellen beruhe. Auch bei den Gelen kann man diese beiden Fälle unterscheiden. Es kann eine Stäbchendoppelbrechung vorhanden sein, weil an sich isotrope Bausteine in anisotroper Weise geordnet sind, oder eine Doppelbrechung durch Gleichrichten anisotroper Teilchen. Diese Doppelbrechung kann von vornherein im Gel vorhanden sein, oder sie kann erst durch Druck oder Zug erzeugt werden, weil sich unter diesem Einfluß die Teilchen in eine bestimmte Stellung

[1]) Loc. cit., S. 986.

zur Druck- und Zugrichtung einordnen werden. Die Strömungsdoppelbrechung der Sole gehört durchaus unter den Fall der Doppelbrechung durch Gleichrichten anisotroper Teilchen. Bei den Gelen kommt noch eine dritte Möglichkeit hinzu: Die Doppelbrechung durch Zug und Druck im eigentlichen Sinne; bei dieser genügt die Dichteänderung, die durch Zug und Druck in einem isotropen, keine eigendoppelbrechenden Teilchen enthaltenden festen Körper hervorgerufen wird, um eine Doppelbrechung zu erzeugen, wie bei der Doppelbrechung des Glases oder der regulären Kristalle unter Zug und Druck.

Eine Stäbchendoppelbrechung läßt sich gut von den beiden anderen Möglichkeiten sondern. Hat man ein Xerogel mit Micellen vom Brechungsexponenten n_1, die von einer Flüssigkeit mit dem Brechungsexponenten n_2 umgeben sind, so gilt nach der Theorie von *O. Wiener*[1]) die Beziehung

$$n_o^2 - n_a^2 = - \frac{\varphi_1 \cdot \varphi_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{\varphi_1 n_2^2 + \varphi_2 n_1^2 + n_2^2}. \qquad (1)$$

Hier sind φ_1 und φ_2 die Volumverhältnisse von Micellen und Flüssigkeit zum Gesamtvolum, n_o und n_a die Brechungsexponenten des ordentlichen und außerordentlichen Strahls im Mischkörper aus Xerogel und Flüssigkeit. Der Ausdruck auf der rechten Seite von (1) ist immer negativ, die Stäbchendoppelbrechung also positiv. Sie wird null, wenn die Micellen und die umgebende Flüssigkeit den gleichen Brechungsexponenten haben. Ändert sich also die Doppelbrechung mit der Flüssigkeit, in die man die Teilchen einbettet, so ist eine Stäbchendoppelbrechung vorhanden. Verschwindet sie bei geeigneter Wahl der Flüssigkeit, so hat man eine reine Stäbchendoppelbrechung.

Einen sauberen Fall dieser Art fand *Herm. Ambronn*[2]) bei der gewachsenen Tonerde. Deren Doppelbrechung ist nur stark in Luft, sie ist schwach in Alkohol und Monobromnaphthalin und kaum mehr merkbar in Kanadabalsam. Der gitterartige Bau dieses Xerogels ist mikroskopisch nicht erkennbar, er muß ultramikroskopisch sein. Ähnlich verhalten sich gewisse Diatomeenschalen schon nach älteren Erfahrungen von *H. Schultze*[3]), die *Herm. Ambronn* bestätigen konnte; hier läßt sich ein regelmäßiger lamellarer Bau mikroskopisch nachweisen.

---

[1]) Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. **61**, 113 (1909); Abhandl. d. Sächs. Ges. d. Wiss. **32**, Nr. 6 (1912).

[2]) Kolloidzeitschr. **6**, 222 (1910).

[3]) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. preuß. Rheinlande u. Westfal. **20**, 39 (1863).

Die beiden anderen Fälle von Doppelbrechung, die durch Gleichrichten anisotroper Teilchen und die durch Zug und Druck, lassen sich bei Gelen zurzeit noch nicht so einfach unterscheiden. Bei den Solen war dies weniger schwer. Man brauchte nicht daran zu zweifeln, daß die Strömungsdoppelbrechung, die durch so gelinde äußere mechanische Eingriffe hervorgerufen werden kann, auf dem Gleichrichten anisotroper Teilchen beruht, vorausgesetzt, daß die Kennzeichen der Stäbchendoppelbrechung versagen. Das tun sie aber, denn die Strömungsdoppelbrechung ist ja keineswegs immer positiv, wie nach der Theorie von der Stäbchendoppelbrechung gefordert wird, sondern oft auch negativ, und diese negative Strömungsdoppelbrechung beruht auf einer negativen Eigensdoppelbrechung stäbchenförmiger Micellen oder einer positiven scheibenförmiger (vgl. S. 563). Allerdings konnte man schon bei der Doppelbrechung von Gelatinesolen (vgl. S. 750) zweifelhaft sein, wie sie zu deuten ist. Daß sie nur durch starke mechanische Eingriffe erzeugt werden kann, läßt an eine Doppelbrechung durch Zug und Druck denken; aber es ist nicht bedingungslos die Möglichkeit auszuschließen, daß man es auch hier mit einem Gleichrichten anisotroper Teilchen zu tun hat, nur daß deren Abweichen von der Kugelform sehr gering ist und sich nur bei großer Rührgeschwindigkeit und starken Geschwindigkeitsgefällen verrät.

Bei den Gelen läßt sich aber dieses Unterscheidungsmerkmal nicht benutzen. Nun verhalten sich sehr viele Stoffe nach dem Sinn ihrer Doppelbrechung wie das gewöhnliche Glas: Bei einseitigem Druck ein optisches Verhalten wie bei einachsig negativen Körpern, bei einseitigem Zug wie bei einachsig positiven Körpern, und *Herm. Ambronn* verfolgt daher vielfach den Gedanken[1]), die Ausnahmen von dieser Regel ließen sich darauf zurückführen, daß man es mit einer Doppelbrechung infolge Gleichrichtens anisotroper Teilchen zu tun hätte. Er ist sich wohl bewußt, daß die Erklärung nicht ausgeschlossen ist, man habe es mit einer gewöhnlichen Zug- und Druckdoppelbrechung zu tun, die auf Änderung der Dichte beruht, und bei der nur die maßgebenden physikalischen Konstanten derart sind, daß die Doppelbrechung auch ihr Vorzeichen gegenüber der gewöhnlichen des Glases umkehren kann. Ein Beispiel, bei dem fast sicher eine Gleichrichtungsdoppelbrechung die Abweichung vom gewöhnlichen Verhalten der Zug- und Druckdoppelbrechung hervorruft, ist das von *v. Ebner*[2])

[1]) Ber. d. kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. z. Leipzig, math.-phys. Kl. Naturwissensch. Teil **50**, 1 (1898).

[2]) Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organischer Substanzen. Leipzig 1882. S. 66 u. folg.; Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **97**, II, 39 (1888).

und namentlich von *Herm. Ambronn*[1]) untersuchte Verhalten des Kirschgummis und einiger anderer Gele. Das trockene Gel des Kirschgummis zeigt bei Zug und Druck eine Doppelbrechung wie Glas, man darf also mit einer regelrechten Zug- und Druckdoppelbrechung rechnen. Läßt man das Gel aber in 75%igem Alkohol oder einem feuchten Raum aufquellen und untersucht dies gequollene Gel, so tritt bei raschem Drücken zunächst eine Doppelbrechung auf wie beim trockenen; diese geht aber allmählich in eine Doppelbrechung mit umgekehrtem Vorzeichen über. Eine Doppelbrechung mit umgekehrtem Vorzeichen wird sofort beobachtet, wenn man das Gel allmählich drückt. Hebt man den Druck bei einem längere Zeit gedrückten, also anomal doppelbrechenden Gel auf, so verschwindet die Doppelbrechung nicht etwa sofort, sondern sie nimmt zunächst zu, um dann erst abzunehmen. *Herm. Ambronn* erklärt dies Verhalten damit, daß beim gequollenen Kirschgummi eine Gleichrichtungsdoppelbrechung neben der Zug- und Druckdoppelbrechung zu erkennen ist, und zwar hat sie das umgekehrte Vorzeichen wie diese letztere. Sie tritt allmählich auf, weil für das Richten der anisotropen Teilchen Zeit erforderlich ist. Die Doppelbrechung, die bei einem längere Zeit gedrückten Gel herrscht, ist als Summe beider Wirkungen aufzufassen; verschwindet beim Aufheben des Druckes die Zug- und Druckdoppelbrechung, so beobachtet man vorübergehend den vollen Wert der Gleichrichtungsdoppelbrechung, der allmählich abnimmt, weil sich die Teilchen wieder in die ungeordnete Lage einstellen.

Wie sich in dem eben erörterten Fall mehrere, eine Doppelbrechung bedingende Ursachen überlagern, so scheint es auch vielfach bei anderen Gelen zu sein, und die Folge ist ein verwickeltes Verhalten der unmittelbar beobachteten Doppelbrechung im ganzen. *Herm. Ambronn*[2]) hat mehrere Beispiele untersucht, in denen eine Stäbchendoppelbrechung mit einer Eigendoppelbrechung anisotroper Teilchen zusammenwirkt, ein Zusammenwirken, wie man es bei der Strömungsdoppelbrechung in Solen vor sich hat, nur daß man dort die beiden Wirkungen nicht voneinander sondern kann, weil sich die Micellen nicht ohne weiteres in ein anderes Dispersionsmittel einbetten lassen. Bei den Gelen geht *Herm. Ambronn* nämlich so vor, daß er die getrockneten Gele mit Flüssigkeiten von verschiedenem Brechungskoeffizienten tränkt und die beim Dehnen auftretende

[1]) Ber. d. deutsch. bot. Ges. **7**, 103 (1889).

[2]) Ber. d. kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. z. Leipzig, math.-phys. Kl. **63**, 249, 402 (1911); Kolloidzeitschr. **9**, 147 (1911); **18**, 90, 273 (1916); **20**, 173 (1917); Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. z. Göttingen, math.-phys. Kl. 1919; siehe auch *Hans Ambronn*, Kolloidzeitschr. **13**, 200 (1913).

Doppelbrechung und ihre Dispersion für verschiedene Farben prüft. Er kann so den von dem Unterschied der Brechungsexponenten abhängigen Anteil der Doppelbrechung von dem unabhängigen unterscheiden, und auf diese Weise darauf schließen, wieweit man es mit einer Stäbchendoppelbrechung zu tun hat, und welcher Art die vorhandene Eigendoppelbrechung ist. Untersucht wurden Stäbchen aus Zelloidin und solche aus Zellulose, die aus dem Zelloidin durch Denitrieren mit Ammoniumsulfid entstanden war. Es ergab sich, daß das Verhalten der Doppelbrechung beim Zelloidin auf der Übereinanderlagerung einer — notwendig — positiven Stäbchendoppelbrechung und einer negativen Eigendoppelbrechung beruht. Bei der Zellulose hat man dagegen neben der Stäbchendoppelbrechung eine positive Eigendoppelbrechung. *Herm. Ambronn* folgert hieraus, daß die Zellulose wahrscheinlich aus anisotropen Teilchen besteht, deren Längsachse mit der Faserachse übereinstimmt; man wird sehen (vgl. S. 998), in wie hohem Grade das Verfahren von *Debye* und *Scherrer* diesen Schluß bestätigt hat.

Es darf vielleicht bemerkt werden, daß man grundsätzlich bei den Gelen wohl immer auch mit der Möglichkeit einer reinen Zug- und Druckdoppelbrechung rechnen sollte. Es könnte also unter Umständen auch ein Gel mit kugeligen, isotropen Micellen sich so verhalten, als ob sich Stäbchen- und Eigendoppelbrechung überlagern; eine Verschiebung in der Lagerung der Kugeln kann stäbchenförmige Zwischenräume hervorrufen, und die durch Druck und Zug hervorgerufene Dichteänderung der Kugel selbst deren Eigendoppelbrechung bedingen.

Bei den eben erörterten Versuchen von *Herm. Ambronn* an Zelloidin und Zellulose hängt die Doppelbrechung, weil sie sich in der beschriebenen Art aus zwei Wirkungen zusammensetzt, in ziemlich verwickelter Weise von dem Betrag der Dehnung ab, der man die Gelstreifen unterwirft. Man hat bei anderen Gelen — Gelatinegelen und Kautschuklamellen — zum Teil einfachere Zusammenhänge mit der mechanischen Beanspruchung und dem Micellengehalt gefunden[1]); aber es scheint noch wenig zweckmäßig, hierauf näher einzugehen, ehe die Bedeutung dieser Doppelbrechung besser bekannt ist. Nur dies sei bemerkt: Es besteht nicht etwa ein einfacher Zusammenhang zwischen der Doppelbrechung und den Elastizitätsmodulen der Gele; denn die Beeinflussung, die beide durch Salze und andere Stoffe erfahren, sind weitgehend voneinander unabhängig[2]). Es ist danach verständlich, daß man die mechanische Relaxationszeit nicht ohne

[1]) *v. Bjerkén*, Wied. Ann. **43**, 808 (1891); *Leick*, loc. cit. S. 987.
[2]) *Leick*, loc. cit., S. 987.

weiteres aus der zeitlichen Veränderung der Doppelbrechung bestimmen kann (vgl. S. 990)[1]).

Von anderen optischen Eigenschaften mag noch erwähnt werden, daß die Gelatine in natürlichem Zustande die Ebene des polarisierten Lichtes dreht — ein Einfluß, der selbstverständlich bei den berührten Versuchen über die Doppelbrechung berücksichtigt wurde. Doppelbrechung wie Drehung der Ebene des polarisierten Lichts werden von Salzen im gleichen Sinne beeinflußt; Chloride und Nitrate setzen beide herab, während Sulfate sie unverändert lassen.

Leick hat außerdem gelegentlich seiner Untersuchung die Brechungsexponenten der verschiedenen Gelatinegele bestimmt.

Größe, Gestalt und Formart der in Gelen enthaltenen Micellen.

Schon bei der Erörterung des Baues der Gele (vgl. S. 909) wurde betont, daß sich das klare Aussehen der Gele nur verstehen läßt, wenn die Micellen sub- oder amikronisch sind. Sobald ein gröberer Dispersitätsgrad vorhanden ist, z. B. beim Tränken mit einer Flüssigkeit bei den *Bütschlischen* Versuchen, wird das Gel undurchsichtig wie im Umschlagsgebiet des Kieselsäuregels. Daß die ultramikroskopische Untersuchung der Gelatine (vgl. S. 910) zum gleichen Ergebnis führt, wurde auch schon früher auseinandergesetzt. Die Micellen dürften unbedenklich noch erheblich größer sein, ohne den Bau und die Festigkeit zu gefährden, vorausgesetzt, daß sie, nur durch amikronische Flüssigkeitshäute getrennt, sich anziehen können. Die Gele werden aber undurchsichtig. Wie oben (S. 906) bemerkt, kann es als fraglich gelten, wieweit man diese undurchsichtigen Gele im strengen Sinn als Gele anzusehen hat, wieweit sie nicht Koagele sind.

Bei der ultramikroskopischen Untersuchung von Kieselsäure- und Gelatinegelen wurde nichts beobachtet, was gegen eine praktisch kugelige Gestalt spräche. Sollte, wie *Herm. Ambronn* annimmt, die Doppelbrechung von Gelatinesolen (vgl. S. 750) auf einem Gleichrichten anisotroper Teilchen beruhen, so müßten diese sehr wenig von der Kugelgestalt abweichen; sonst wäre nicht einzusehen, weshalb so große Geschwindigkeitsgefälle zum Erzeugen der Doppelbrechung nötig sind im Gegensatz zu der Leichtigkeit, mit der sonst in Solen Strömungsdoppelbrechung entsteht. Micellen, die stark von der Kugelform abweichen, sind nach den Untersuchungen

[1]) Über die Doppelbrechung, die beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch ein Gelatinegel auftritt, siehe *Malcolm*, Phil. Mag. (6), **12**, 548 (1906).

Fig. 137

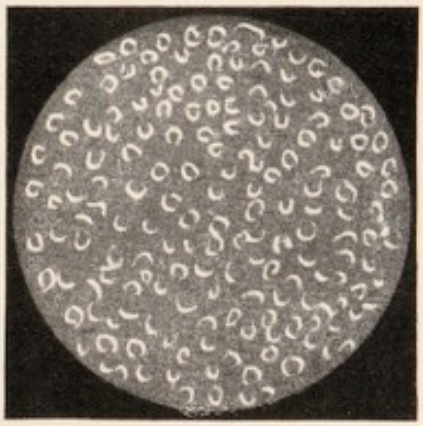


Fig. 138a

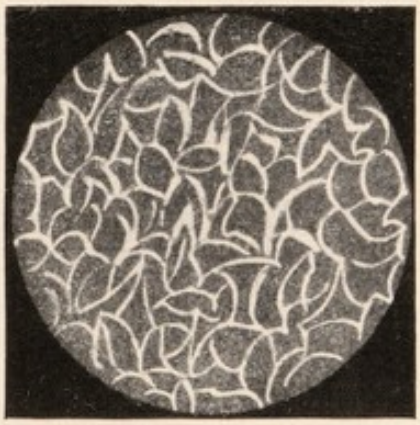


Fig. 138b

Fig. 138c

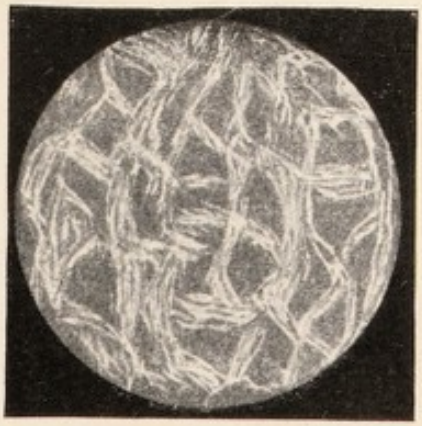


Fig. 138d

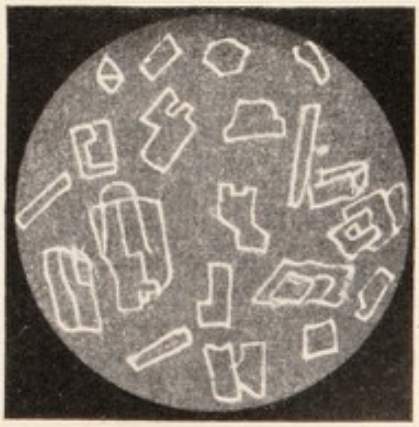


Fig. 138e

von *Zsigmondy* und *Bachmann*[1]) in den Koagelen vorhanden, zu denen die Seifenlösungen erstarren. Beim Koagulieren durchsetzt sich das Seifensol oder -gel mit zahllosen Fäden. Diese erscheinen oft auf einmal ihrer ganzen Länge nach (vgl. S. 843), so daß man annehmen muß, sie seien schon im Sol oder Gel mit amikronischer Dicke vorhanden gewesen und wären beim Koagulieren zu submikronischer Dicke angewachsen. Fig. 136 und 137 (letztere auf Tafel IV) zeigen das ultramikroskopische Bild eines Kaliumpalmitat- und eines Natriumoleatkoagels, Fig. 138*a* bis *e* (siehe Tafel IV) die Veränderungen, die ein Kaliumstearatkoagel im Laufe der Zeit erfährt, über verschiedene Stufen der Vergröberung bis zur Bildung unverkennbarer Kristalle. Bei Palmitaten, Stearaten und Oleaten wurden faserförmige Micellen beobachtet. Bei deren erheblicher Größe sind die Gele weiß und undurchsichtig, wenn das Netzwerk der Fäden sehr dicht ist; lichtet man es, etwa durch Erwärmen, so wird das Koagel wieder zum durchsichtigen, fadenziehenden Gel (vgl. S. 973). Man wird diese Fäden als feinste Kriställchen ansehen, falls man nicht ein Recht hat, anisotrope amorph-feste Stoffe anzunehmen (vgl. S. 999). Ähnliche Gele — oder Koagele — mit faserartigen Teilchen erhielt *Flade*[2]) beim gallertartigen Erstarren von Lösungen des malonsauren Baryums in Methylalkohol (bei Gegenwart von etwas Glyzerin).

Fig. 136.

Haben wir hier Koagele und auf Grund ihrer Entstehung und Umwandlung auch Gele, deren Micellen als Kriställchen angesehen werden dürfen, so gibt es umgekehrt Kristalle, deren Wasseraufnahme ganz das Gepräge einer Quellung trägt, so daß sie sich nicht grundsätzlich von Gelen unterscheiden. Es handelt sich hierbei durchweg um die Kristalle hochmolekularer Stoffe, der kristallisierten Eiweißstoffe, Polysaccharide u. a. m., des kristallisierten Vitellins, Edestins, Oxyhämoglobins und Kohlenoxydhämoglobins, Amylodextrins u. a. m. *Katz*[3]) hat ihr Verhalten näher untersucht. Die trockenen Kristalle nehmen Wasser auf, wobei sie, völlig klar bleibend, bis um 20% größer werden, und sich die Kristallwinkel

---

[1]) Loc. cit., S. 843. Diese Ergebnisse wurden durch *Darke, Mc Bain* u. *Salmon* [Proc. Roy. Soc. London **98**, A, 395 (1921)] bestätigt und erweitert.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **82**, 173 (1913).

[3]) Kolloidchem. Beiheft. **9**, 77 u. folg. (1917).

merklich ändern. Sie erweisen sich alle als begrenzt quellbar. Die Dampfdruckkurve hat durchweg die Gestalt, wie sie in Fig. 128 dargestellt ist.

Entscheidenden Aufschluß über die Gestalt der Gelmicellen haben Versuche nach *Debye* und *Scherrer* gegeben, obwohl man erst begonnen hat, dieses Gebiet zu bearbeiten. Es hat sich dabei herausgestellt, daß, wie bei den Solen, alle Möglichkeiten vorhanden sind, und daß man aus dem äußeren Augenschein nicht auf die Formart der Gelmicellen schließen kann.

So fanden gleichzeitig *Scherrer*[1]) und *R. O. Herzog* und *W. Jancke*[2]), daß die Zellulose kristallinisch ist und demgemäß ein Röntgenspektrum mit ausgeprägten Linien gibt. In Tafel V zeigt Fig. 139 das von zerknüllten Ramiefasern. Die gleichen Linien beobachtet man bei Zellulosen ganz verschiedener Herkunft und verschiedenen Reinheitsgrades, wie Papier, Holz, Ramie u. a. Die Lage der Linien ließ sich unter Annahme eines rhombischen Kristallgitters berechnen. Auch die Seide hat ein Linienspektrum, dessen einzelne Linien aber weniger scharf sind. Die Wolle nicht, sie erweist sich als amorph. Fig. 143 auf Tafel V ist das Röntgenogramm des Menschenhaars, das sich ähnlich verhält. Die verschiedenen Stärkearten waren kristallinisch, das Glykogen amorph. Gelatine zeigt nach *Scherrer* zwei flache Maxima und eine gleichförmige Schwärzung, aus der er auf ein Gemisch zweier amorpher Stoffe schließen möchte. Ähnlich verhält sich Kautschuk[3]). Nach *Kyropoulos* gibt ein Kieselsäuregel (vgl. Tafel I, Fig. 74, S. 457) das Röntgenspektrum eines amorphen Stoffes, während *Scherrer* bei gealtertem SiO_2- und SnO_2-Gelen neben der allgemeinen Schwärzung Interferenzlinien fand, was auf die Anwesenheit von Kristallen neben amorphem Stoff schließen läßt. Hier sei auch daran erinnert, daß die amorphe Kohle sehr breite Maxima aufweist, die aber an den gleichen Stellen liegen wie beim Graphit[4]), so daß man, wie oben im Fall des V_2O_5 (vgl. S. 567), die amorphe Kohle als äußerst feinkristallinisch ansehen muß, mit einer dem Graphit gleichenden Anordnung der Valenzen. Diese entspricht der in einem Benzolring, so daß die amorphe Kohle sozusagen als aromatisch anzusehen ist, womit auch ihr starkes Adsorptionsvermögen zusammenhängen möchte (vgl. S. 257).

Bemerkenswert ist, daß man nicht nur Fälle kennt, wie den der Zellulose, in denen ein Stoff kristallinisch ist, obwohl man ihn nach dem sonstigen

[1]) *Zsigmondy*, Kolloidchemie. 3. Aufl. S. 408 u. folg.

[2]) Zeitschr. f. Physik **3**, 196 (1920); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **53**, 2162 (1920). Ihnen verdanke ich die Spektrogramme auf Tafel IV.

[3]) *Scherrer* in *Zsigmondy*, Kolloidchemie. 3. Aufl. S. 409.

[4]) *Debye* u. *Scherrer*, Physik. Zeitschr. **18**, 300 u. folg. (1917).

Gehaben als amorph ansehen möchte, sondern auch den umgekehrten: Stoffe, die man äußerlich für Kristalle halten möchte, die aber kein Linienröntgenogramm haben. Zu diesen gehören »kristallinische« Eiweißstoffe, wie Fibrin, Oxyhämoglobin u. a.; Fig. 142 in Tafel V ist das eines äußerlich ausgeprägt kristallinen Globulins aus Pferdeserum[1]).

Sollte sich diese Erfahrung bestätigen, so gäbe es verschiedene Wege, sie zu erklären. Einmal ist es wahrscheinlich, daß hochmolekulare Stoffe aus einem Gemisch von mehreren, nahe verwandten Stoffen bestehen[2]). Man hätte also isomorphe Gemische, in denen vielleicht die verschiedenen Größen der Bausteine oder Unterschiede im Quellungsgrad, Verzerrungen der Netzebenen bedingen, so daß keine regelmäßige Interferenz zustande kommt.

Eine zweite, nahe verwandte Möglichkeit besteht darin, daß man von den Kristallen noch anisotrop amorph-feste Stoffe unterscheiden muß. Sie würden etwa entstehen bei Molekülen mit scharf ausgeprägter, etwa langgestreckter Gestalt, und zwar dann, wenn diese Moleküle ihrer Länge nach zu locker geordneten Schwärmen zusammentreten, ohne daß die Atome in die streng geordneten Punkte des Raumgitters einspringen. Man könnte einen derartigen anisotrop amorph-festen Stoff, wenn auch nicht völlig zutreffend, mit einem Bündel von Bleistiften vergleichen, bei denen die einzelnen Stifte weiter oder weniger weit herausragen und auch die Firmenstempel beliebig zu liegen kommen, während bei einem Kristall eine strenge Anordnung herrschen würde. Ein solcher anisotrop amorph-fester Stoff würde äußerlich die Gestalt eines Stäbchens oder Fadens haben, ja selbst eines Kristalls, aber doch kein Linienröntgenogramm geben. Die Annahme derartiger Gebilde ist keineswegs willkürlich. Wenn man mit *Bose*[3]) die anisotropen Flüssigkeiten, die sog. flüssigen Kristalle, damit erklärt, daß in ihnen Schwärme langgestreckter, gleichgerichteter Moleküle auftreten, so muß man einen anisotrop amorph-festen Stoff erhalten, wenn man einen derartigen flüssigen Kristall durch rasches Abkühlen zu einem Glase erstarren läßt. Daß sich die flüssigen Kristalle den Röntgenstrahlen gegenüber wie amorph verhalten, ist bekannt[4]). *Groth*[5]) hat schon früher das Bestehen anisotrop amorph-fester Stoffe

[1]) *R. O. Herzog* u. *W. Jancke*, Die Naturwissenschaften **9**, 320 (1921).

[2]) *Emil Fischer*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **52**, 814 (1919); *R. O. Herzog* u. *K. Becker*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **112**, 231 (1920).

[3]) Physik. Zeitschr. **9**, 708 (1908); **10**, 32, 230 (1909); siehe auch *Nernst*, Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 702 (1900); *Mauguin*, Compt. rend. **152**, 1680 (1911).

[4]) *van der Lingen*, Verh. d. deutsch. physik. Ges. **15**, 913 (1913).

[5]) Zeitschr. f. Kristallogr. **54**, 498 (1915).

gefordert, allein auf Grund der Annahme nichtkugeliger Moleküle. Bei den Teilchen des V_2O_5-Sols, bei denen *Diesselhorst* und *Freundlich*[1]) diese Auffassung zuerst ausführlicher erörtert haben, hat sich allerdings herausgestellt, daß die Teilchen als sehr feine Kristalle anzusehen sind (vgl. S. 567). Aber beim Fibrin und den anderen erwähnten Stoffen könnte die Auffassung eines anisotrop amorph-festen Stoffes zu Recht bestehen. Sie sind nichts anderes als die Gebilde, die *Rinne*[2]) als »Fastkristalle« bezeichnet und für die er eine sehr charakteristische, sie von den Kristallen deutlich unterscheidende Darstellung gibt.

Als dritte Möglichkeit, die das Auftreten kristallinischer Bildungen bei Abwesenheit eines Linienröntgenogramms erklären würde, ist zu nennen, daß die Bausteine der Kristalle bei den hochmolekularen Stoffen so groß, die räumlichen Periodizitäten so weit auseinanderliegend sein könnten, daß mit Röntgenstrahlen keine Interferenzen auftreten. Man müßte statt ihrer ultraviolettes Licht anwenden.

Es läßt sich auf röntgenoskopischem Wege nun nicht bloß Größe (vgl. S. 455), Gestalt und Formart der Micellen eines Gels feststellen, sondern auch ihre Anordnung im Gel. Zu diesem Zweck muß man mit der Anordnung von *Debye* und *Scherrer* nicht Gebilde untersuchen, die aus einem regellosen Pulver des zerstampften (oder auch zerknüllten) Gels bestehen, sondern möglichst regelmäßig gebildete Stücke des Gels; also bei der Zellulose oder Seide statt der zerknüllten Fäden (Fig. 139 in Tafel V) ein Bündel parallel gerichteter Fäden. Man erhält dann — siehe Fig. 140 und 141 in Tafel V — statt des gewöhnlichen *Debye-Scherrerschen* Spektrogramms mit kreisförmigen Interferenzlinien ein Spektrum mit regelmäßig geordneten Punkten oder richtiger Flecken[3]). Die Regel ist ein Vierpunktspektrum, bei dem aus dem einzelnen Interferenzkreis vier Punkte werden. Diese liegen an den Ecken eines Rechtecks, dessen Mittelpunkt der Durchstoßpunkt der Röntgenstrahlen ist. Unter verschiedenen Bedingungen kann das Vierpunktspektrum in ein Zweipunktspektrum entarten; hier liegen die zwei Punkte in gleicher Entfernung über und unter oder rechts und links von dem Durchstoßpunkt. *Polanyi*[4]) konnte zeigen, daß ein derartiges Vierpunktspektrum zustande kommen muß, wenn man statt eines regellosen Kristallpulvers, bei dem die Kriställchen jede

[1]) Physik. Zeitschr. **16**, 419 (1915); Internat. Zeitschr. f. phys.-chem. Biologie **3**, 46 (1916).

[2]) Die Naturwissenschaften **5**, 49 (1917).

[3]) *Scherrer* in *Zsigmondy*, Kolloidchemie. 3. Aufl. S. 408—409; *R. O. Herzog, W. Jancke* u. *Polanyi*, Zeitschr. f. Physik **3**, 343 (1920).

[4]) Die Naturwissenschaften **9**, 337 (1921); Zeitschr. f. Physik. **7**, 149 (1921).

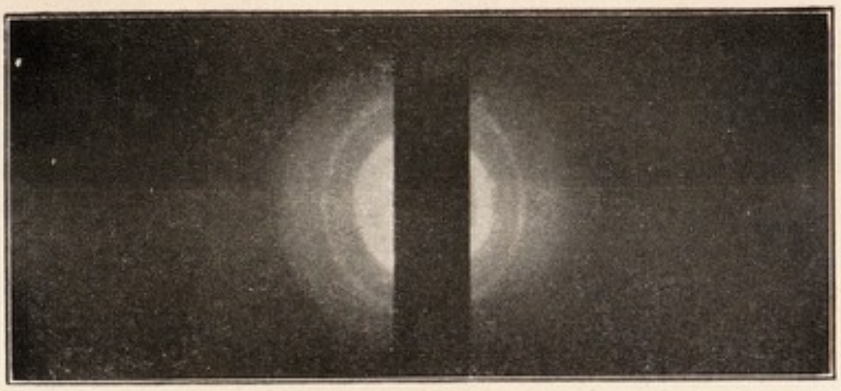


Fig. 139. Ramiefasern (zerknüllt)

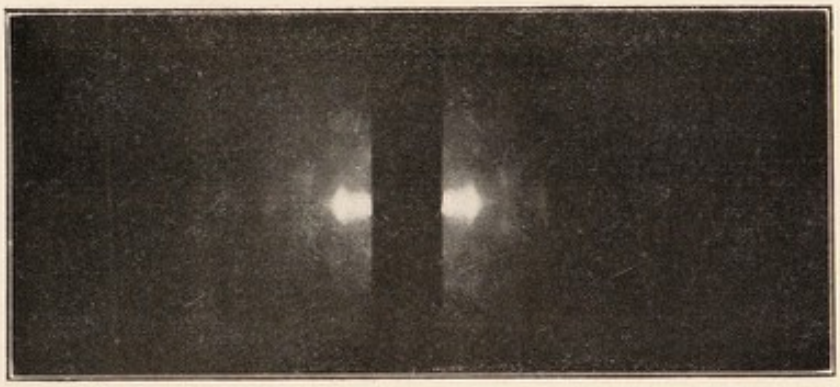


Fig. 140. Ramiefasern (parallel gerichtet)

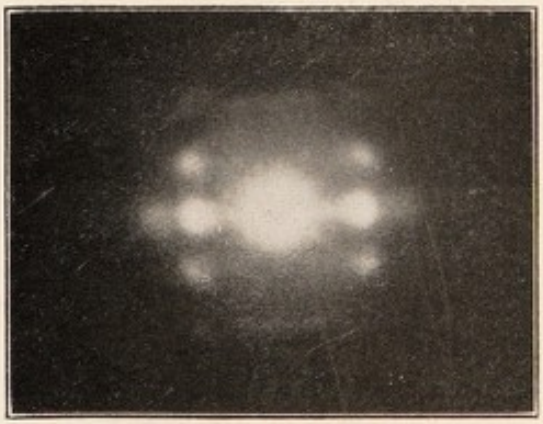


Fig. 141. Seide (parallel gerichtet)

Fig. 142. Serumglobulin

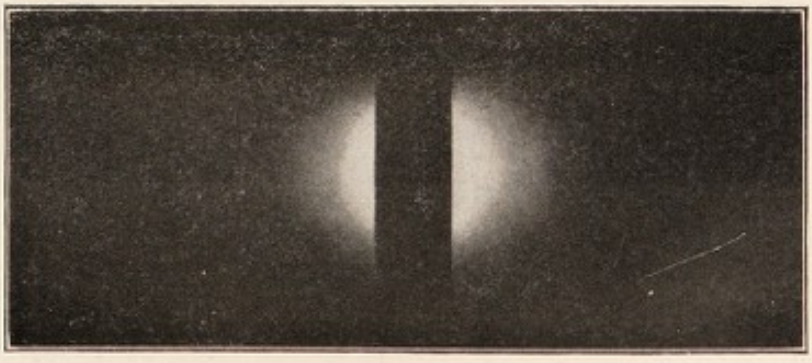


Fig. 143. Menschenhaar

bestimmte Lage haben können, Kriställchen hat, die in regelmäßiger Weise um eine Achse angeordnet sind. Bei den Fasern ist diese Achse die Faserachse. Fällt die Faserachse mit einer Achse des Kristallsystems der Kriställchen zusammen, so erhält man die Spektren, deren Punkte regelmäßig auf einer Geraden rechts und links vom Durchstoßpunkt angeordnet sind. Dieser Fall erweist sich als ziemlich häufig

Übrigens hat es den Anschein, als ob ein amorphes Gel, wie das der Gelatine, schon in ziemlich großen Raumeinheiten nicht streng isotrop ist, sondern daß in ihm eine gewisse Ordnung oder bestimmt gerichtete Spannungen herrschten.

Man kann in solchem Gel Gasblasen erzeugen, indem man das Sol vor dem Erstarren mit etwas Karbonatlösung vermengt und dann eine verdünnte Säurelösung in das erstarrte Gel hineindiffundieren läßt. Diese Gasblasen sind nicht kugelförmig, wie man bei einer Isotropie bis zu den kleinsten Raumeinheiten annehmen möchte, sondern fast durchweg linsenförmig; das heißt also: Der Widerstand, den das Gas bei seiner Entwicklung findet, ist senkrecht zur Linsenfläche größer als in ihr. Daß die Gestalt der Blasen in diesem Sinne beeinflußt wird, geht daraus hervor, daß, wenn man auf einen Gelzylinder beiderseits einen Druck ausübt, die Linsenebenen sich in der Achsenrichtung alle senkrecht zur Achse stellen. Es sind also im Gel über endliche Entfernungen Unterschiede in dem Widerstande vorhanden, den die Gasblasen bei ihrer Entwicklung finden. Auf eine merkliche Strecke hin ist eine bestimmte Spaltrichtung bevorzugt. *Hatschek*[1]) hat versucht, die Lage der Linsenebene für eine große Zahl von Gasblasen in einem Gel, das möglichst ungestört erstarrt war, festzustellen, um zu entscheiden, ob durch das ganze Gel hindurch gewisse Spaltrichtungen bevorzugt sind, oder ob sie sich regellos nach der Wahrscheinlichkeit verteilen. Diese ersten Versuche führten noch zu keinem eindeutigen Ergebnis[2]).

Daß Spannungen in den Gelen herrschen, geht auch daraus hervor, daß, wenn man ein völlig ausgetrocknetes Kieselsäuregel in Wasser taucht, es in kleine Stücke zerspringt[3]).

---

[1]) Kolloidzeitschr. **15**, 226 (1914).

[2]) Siehe auch die Untersuchungen *Bütschlis* über die Strukturen um und zwischen Luftblasen in Gelen [Untersuchungen über Strukturen. Leipzig 1898. S. 158 u. folg., ferner Verh. d. naturhist.-mediz. Ver. Heidelberg, N. F., **7**, 653 (1904)].

[3]) *Bütschli*, Untersuchungen über Strukturen. Leipzig 1898. S. 83; *Zsigmondy*, Kolloidchemie. 3. Aufl. S. 236.

Die Diffusion in Gelen.

Das fest-flüssige Gepräge, das schon bei den elastischen Eigenschaften so auffallend hervortrat, macht sich wiederum in sehr wichtiger und überraschender Weise bei der Diffusion in Gelen und infolgedessen bei den in Gelen sich abspielenden Reaktionen bemerkbar. Ursprünglich hatte es den Anschein, als ob sich die Gele bezüglich der Diffusion gelöster Stoffe gar nicht von Flüssigkeiten unterschieden. So gab *Th. Graham*[1]) an, daß Kochsalz in einem Gelatinegel ebenso schnell diffundiert wie in reinem Wasser; das gleiche fand *de Vries*[2]) für Kupfersulfat in einem Gelatinegel und für Kaliumchromat in einem Kieselsäuregel, *Voigtländer*[3]) für eine Reihe verschiedener Salze in Agargelen.

Beim weiteren Erforschen[4]) dieser Erscheinungen stellte sich heraus, daß dies Verhalten nur für gewisse Grenzfälle zutrifft: In nicht zu konzentrierten Gelen angenähert für eine Reihe von Neutralsalzen, wie den Chloriden der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und mancher Schwermetalle. Hier scheint die verschieden starke Hydratation wenig auszumachen. Starke Abweichungen treten dagegen schon bei den Sulfaten auf, die in Gelatine- und Agargallerten weit langsamer diffundieren, als in reinem Wasser, dann namentlich für die Säuren fast allgemein und zum Teil auch für die Basen; nur Ammoniak diffundiert in den Gallerten ebenso schnell wie in reinem Wasser. In konzentrierten Gelatine- und Agargallerten (über 10%) sinkt auch die Diffusionsgeschwindigkeit von *NaCl*, einem Stoffe, der in verdünnten Gelen nur eine geringe Veränderung dieser Geschwindigkeit zeigt[5]). Alle hochmolekularen Stoffe diffundieren in den Gelen langsamer. So lehren die Versuche von *R. O. Herzog* und *Polotzky*[6]), daß bereits in 5%igen Gelatinegelen die Diffusionskonstanten bei allen untersuchten Farbstoffen erheblich herabgesetzt sind (vgl. Tab. 144, S. 754). Dies ist um so ausgesprochener der Fall, je höhermolekular der gelöste Stoff ist, bis schließlich für kolloid gelöste Stoffe die Gele als Filter dienen, die nur das Dispersionsmittel durchlassen. Dies wurde schon früher bei den Ultrafiltern (vgl. S. 518) und dem Verhalten der Kieselsäuregallerte

[1]) Lieb. Ann. **121**, 5 u. 29 (1862).

[2]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **3**, 375 (1884).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 375 (1889).

[4]) *Nell*, Ann. d. Physik (4), **18**, 323 (1905); *Bechhold* u. *Ziegler*, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 105 (1906); *O. v. Fürth* u. *Bubanović*, Biochem. Zeitschr. **90**, 265 (1918); **92**, 139 (1918); dann auch *Durrant*, Proc. Roy. Soc. London **78**, A, 342 (1906); *Vanzetti*, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 570 (1914).

[5]) *Bechhold* u. *Ziegler*, loc. cit. unter [4]).

[6]) Loc. cit., S. 751.

(vgl. S. 945) besprochen. Dort wurde schon hervorgehoben, daß man durch Steigerung des Gehaltes der Gele an disperser Phase die Durchlässigkeit für kolloid gelöste Stoffe verschiedener Teilchengrößen planmäßig abstufen kann. Die Fähigkeit, in ein konzentriertes Gel (etwa 20%iges Gelatinegel) zu diffundieren, kann als Mittel dienen, um zu entscheiden, ob ein gelöster Stoff echt oder kolloid gelöst ist, und *Ruhland*[1]) hat mit Erfolg in dieser Weise die wäßrigen Lösungen einer sehr großen Zahl von Farbstoffen gekennzeichnet.

Sieht man zunächst von den Stoffen ab, die in ausgeprägter Weise die Quellung beeinflussen oder sonst in chemische Wechselwirkung mit den Gelmicellen treten, so hat man den Eindruck, als ob die mechanischen Eigenschaften der Gele für die Diffusion wichtig sind. Und zwar spricht alles dafür, daß wesentlich die intermicellaren Flüssigkeitsschichten für sie in Frage kommen. Sind diese weit genug, wie in verdünnten Gelen, und ist das Molargewicht des gelösten Stoffes klein genug, so verläuft die Diffusion nur wenig anders als im freien Dispersionsmittel. Je enger die Kapillaren (bei konzentrierten Gelen) und je größer das Molargewicht des gelösten Stoffes, um so stärker die rein mechanische Behinderung der Diffusion und um so deutlicher das Hervortreten anderer Einflüsse. Dann hat man vor allem mit der etwaigen Adsorption der gelösten Stoffe an den Gelmicellen zu rechnen. Ist die Adsorption negativ, so kann dies zu einer auffallenden Folgerung führen: Vorausgesetzt daß in dem konzentrierten Gel das Wasser praktisch nur als Adsorptionshülle vorhanden ist, könnte der gelöste Stoff weitgehend am Durchtritt verhindert sein, obwohl er in Wasser löslich ist und rasch genug diffundiert[2]) (vgl. S. 1027). Vielleicht beruht zum Teil hierauf die langsame Diffusion der Sulfate, da ja einige Angaben vorliegen, die für ihre negative Adsorption sprechen (vgl. S. 951).

Für das besondere Verhalten der Säuren kommen wohl die gleichen Umstände als Ursache in Betracht, denen zufolge sie sich bei der Quellung auszeichnen (vgl. S. 949).

Die Stoffe, die in irgendeiner bevorzugten Weise in Wechselwirkung mit den Gelmicellen treten und dadurch bei ihrer Diffusion ein abweichendes Verhalten zeigen, sind es auch, die, wie leicht verständlich, die Eigenschaften der Gele als Diffusionsbahn für andere Stoffe verändern können. Nach Versuchen von *Bechhold* und *Ziegler*[3]) scheinen Natriumsulfat, Traubenzucker, Glyzerin, Alkohol die Durchlässigkeit von Gelatine- und

[1]) Jahrbücher f. wiss. Botanik **51**, 376 (1912).

[2]) *A. Nathansohn*, Stoffwechsel der Pflanzen. Leipzig 1910. S. 102—103.

[3]) Loc. cit., S. 1002.

Agargallerten für Farbstoffe und Elektrolyte zu verringern, während Harnstoff sie erhöht. Eine Hemmung der Diffusion von Säuren in Gelatinegelen durch Zucker ist nach *E. A. Graham* und Frl. *H. T. Graham*[1]) unverkennbar vorhanden. Ein Zusammenhang mit dem Einfluß dieser Fremdstoffe auf die Sol-Gel-Umwandlung ist anzunehmen, wenn auch der Parallelismus nicht streng ist.

Wie man nach dem eben Gesagten erwarten kann, führt die Untersuchung der Leitfähigkeit von Elektrolyten in Gelen zu keinen hervorstechenden Ergebnissen. Die Unterschiede, die sich gegen das Verhalten in rein wäßriger Lösung finden, lassen sich darauf zurückführen, daß entsprechend dem verkleinerten Diffusionskoeffizienten die Beweglichkeit der Ionen verringert ist[2]), oder daß der Dissoziationsgrad ein anderer ist, oder daß sich die Konzentration infolge positiver oder negativer Adsorption verändert hat[3]). Daß dies dann auch für konzentrierte Sole gilt, und daß Sole und Gele gleiche Leitfähigkeit haben, wurde schon früher (S. 974) besprochen.

Chemische Reaktionen in Gelen.

Da die echt gelösten Stoffe mit einer Geschwindigkeit in Gelen diffundieren, die nur wenig von der in einer reinen Lösung auftretenden abweicht, kann man alle Reaktionen zwischen solchen Stoffen sich in einem Gel abspielen lassen. In dieser Hinsicht entspricht das Gel völlig der Flüssigkeit. In anderer Hinsicht gleicht es dagegen ganz einem festen Stoff: Die Fortbewegung der gelösten Stoffe vollzieht sich allein durch Diffusion, die Konvektion fehlt fast vollständig, weil die Moleküle des Dispersionsmittels als Bausteine der Adsorptionshülle und in den amikronischen Kapillarräumen weitgehend ihre freie Beweglichkeit verloren haben. Man hat daher Bedingungen, wie sie etwa herrschen, wenn die chemischen Reaktionen in einem amorph-festen Stoff, z. B. einem Glase, vor sich gehen. Chemische Reaktionen frei von jedem Einfluß der Konvektion, das sind Verhältnisse, wie sie namentlich bei Vorgängen, bei denen eine feste Phase abgeschieden wird, zu Erscheinungen führen, denen man in einer freien Flüssigkeit gar nicht oder nur äußerst selten begegnet.

Man betrachte die Folge von Vorgängen (vgl. S. 631), die beim Ausscheiden eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit anzunehmen sind, und

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1900 (1918).

[2]) Wobei allerdings zu bedenken ist, daß die *Nernstsche* Beziehung zwischen diesen beiden Größen namentlich bei stark hydratisierten Ionen nicht erfüllt ist (siehe *O. v. Fürth* u. *Bubanović*, loc. cit., S. 1002).

[3]) Siehe *Dumanski*, loc. cit., S. 951.

frage sich: Welcher von ihnen wird dadurch stärker beeinflußt, daß sie in einem Gel ablaufen, daß also die Konvektion fehlt und die Gelmicellen einen Einfluß ausüben können? Dabei soll vorausgesetzt werden, daß die Micellen des Gels reaktionsträge sind, wie etwa beim Kieselsäuregel, daß sie also nicht zu lebhaften chemischen Reaktionen neigen; ferner, daß die chemische Reaktion, die zur Bildung des festen Stoffes führt, schnell verläuft, so daß die Zeit, die die Bildung der Moleküle des festen Reaktionsprodukts erfordert, zu vernachlässigen ist. Keime der festen Phase werden sich im Gel genau so bilden wie in der freien Flüssigkeit. Allerdings muß man damit rechnen, daß nach den Versuchen *Tammanns* (vgl. S. 439) auch reaktionsträge, feste, pulverförmige Stoffe die Keimbildungsgeschwindigkeit stark verändern können, namentlich sie erhöhen; es ist also möglich, daß infolge der Anwesenheit der Gelmicellen die Zahl der Keime wesentlich vermehrt wird. Aus den Keimen entstehen größere amorphe Flocken oder, wenn es sich von vornherein nur um Kristallkeime handelt, größere Kristalle; dies letztere soll hier zunächst angenommen werden. Sie wachsen dadurch, daß Moleküle des durch die Reaktion entstandenen Stoffes an die Keime herandiffundieren. Im Gel bildet sich infolgedessen um jeden Keim ein Hof; denn da sich unmittelbar in der Nähe des Keimes alle Moleküle des Reaktionsprodukts bald angelagert haben, so diffundieren auch aus der weiteren Nachbarschaft neue Moleküle hinzu. Die Lösung verarmt in der weiteren Umgebung des Kristallkeims. Dieser wird ja infolge seiner Größe eine *Brownsche* Bewegung von nur kleiner Translation vollführen und deshalb seinen Ort praktisch unverändert einnehmen. Das Kriställchen befindet sich unter den denkbar günstigsten Bedingungen für ein ruhiges Wachstum, wie man sie künstlich nur schwierig herstellt, indem man einen Kristall in einer wenig übersättigten Lösung schweben läßt. Es sitzt ruhig in einer ihn rings umgebenden übersättigten Lösung, deren Übersättigung sich nur langsam durch Diffusion ausgleichen kann. Es ist allerdings nicht gesagt, daß das Wachstum des Kristalls im Gel nach jeder Richtung hin gleichmäßig ist. Denn nach dem, was oben (vgl. S. 1001) über die Gestalt von Gasblasen in Gelen geäußert wurde, ist es durchaus möglich, ja wahrscheinlich, daß die Zudiffusion in einer bestimmten Ebene reichlicher ist als in anderen Richtungen, die nicht in dieser Ebene liegen. Es kann ferner der Kristallkeim an den Gelmicellen adsorbiert sein und auch dadurch eine Asymmetrie in die Bedingungen der Zudiffusion hineingebracht werden. Wieviel ungünstiger die Voraussetzungen für ein ruhiges Wachstum in einer freien Flüssigkeit sind, braucht kaum ausgeführt zu werden: Die größeren Kriställchen setzen sich unter dem Einfluß der Schwere ab und werden den gleich-

mäßigen Wachstumsbedingungen im Innern der Flüssigkeit entzogen. Wird diese stark gerührt, so können zwei oder mehrere Keime zu gröberen, unregelmäßig geformten Kriställchen zusammentreten; sobald eine gewisse Größe überschritten ist, wird ja das Zusammentreten von Teilchen durch die Rührung begünstigt (vgl. S. 600).

Nach diesen Betrachtungen ist also zu erwarten, daß in Gelen unter Umständen besonders schöne, wohlausgebildete Kristalle entstehen. Dies ist in der Tat der Fall, wie namentlich von *Hatschek*[1]) nachgewiesen wurde. Er erzeugte z. B. Goldkristalle in einer Kieselsäuregallerte. Das in der gewöhnlichen Weise hergestellte Gel enthielt von vornherein etwas Goldchlorid gelöst; nach dem Erstarren ließ er von außen ein Reduktionsmittel in das Gel hineindiffundieren. Verwandte er Reduktionsmittel in Lösung, wie Natriumsulfit, Ameisensäure + Ammoniak, Oxalsäure, so mußten diese Lösungen konzentrierter sein als die in dem Gel enthaltene Lösung, damit sich das Gold innerhalb des Gels abschied; sonst diffundierte das $AuCl_3$ nach außen und wurde außerhalb des Gels reduziert. Er benutzte auch gasförmige Reduktionsmittel, wie Kohlenoxyd, Leuchtgas, Azetylen, indem er das $AuCl_3$-haltige Gel in einer Glocke aufhing, die das betreffende Gas enthielt. Je nach der Natur des Reduktionsmittels, den Konzentrations- und Temperaturbedingungen, war die Form des abgeschiedenen Goldes verschieden, weil ja die Keimbildungs- und Kristallisationsverhältnisse verschieden waren. Bei der Reduktion mit Oxalsäure entstand das Gold schon bei Zimmertemperatur in der Form gut ausgebildeter kleiner Kristalle. Mit demselben Reduktionsmittel bei 50—70° bildeten sich hochglänzende Goldtäfelchen mit Durchmessern bis zu 2 mm, und zwar gelangen diese Versuche zuverlässig in den aus Wasserglaslösung bereiteten, nicht dialysierten, noch $NaCl$-haltigen Gelen, die starrer und steifer sind als die dialysierten. Es braucht nicht bemerkt zu werden, daß es in der freien Flüssigkeit nicht gelingt, bei der Reduktion des Goldsalzes so große Kristalle zu erhalten.

Ist die Konzentration der Lösung im Gel größer als die der äußeren Lösung, so diffundiert das $AuCl_3$ in die äußere Lösung und das Gold scheidet sich — bei der Oxalsäure z. B. — als zusammenhängendes Blatt auf der Geloberfläche ab.

Hatschek weist darauf hin, wie völlig die mannigfachen Abscheidungs-

[1]) Kolloidzeitschr. **10**, 77 (1912); *Hatschek* u. *A. L. Simon*, ebendort **10**, 265 (1912) (Versuche an Goldkristallen). Über flächenhafte Silberkristalle bei dem Eindringen von $AgNO_3$ in ein $FeSO_4$-haltiges Gelatinegel vgl. *Liesegang*, Kolloidzeitschr. **17**, 141 (1915); ferner *H. N. Holmes*, Journ. of the Franklin Institut. **184**, 743 (1917); zit. nach Kolloidzeitschr. **25**, 213 (1919).

formen, die man in Kieselsäuregelen beobachten kann, dem natürlichen Vorkommen des Goldes im goldführenden Quarz gleichen: Große blattförmige Kristalle oft an der Oberfläche, Schichtungen fein verteilten Goldes — auf die gleich eingegangen wird —, eine Abscheidung von Gold und Kohlenstoff nebeneinander — dieses wurde bei den Kieselsäuregelen beobachtet, wenn man mit einem Kohlenwasserstoff reduzierte — u. a. m. Es ist danach durchaus wahrscheinlich, daß der goldführende Quarz aus Kieselsäuregelen entstanden ist, die Goldsalz gelöst enthielten.

Bei einer großen Anzahl schwer löslicher Stoffe, wie Bleichlorid, Kalziumsulfat, Kupfer-, Kalziumphosphat u. a., erhielt *Hatschek*[1]) in Kieselsäuregelen große Kristalle oder Kristallaggregate, wenn er geeignete Lösungen im Gel aufeinander einwirken ließ (etwa $NaCl$ im Gel, $Pb(NO_3)_2$ außerhalb; Na_2SO_4 im Gel, $CaCl_2$ außerhalb). *A. L. Simon*[2]) erhielt auch Bleibäume in prachtvoller großkristallinischer Ausbildung, wenn er eine $Pb(NO_3)_2$-Lösung im Gel an einem Zinkstabe reduzierte. Es ist jedenfalls die Abscheidung in einem Kieselsäuregel ein bemerkenswertes Verfahren, um große Kristalle eines schwerlöslichen Stoffes zu gewinnen.

Diese Bildung großer Kristalle setzt jedenfalls voraus: Nicht zu große Keimbildungsgeschwindigkeit, genügend große Kristallisationsgeschwindigkeit und deshalb ein Gel, dessen Micellen keine starke Schutzwirkung ausüben, wie dies ja von der Kieselsäure bekannt ist (vgl. S. 821). Demgemäß fand *Hatschek* auch in den verhältnismäßig wenig schützenden Agargelen die Neigung zur Bildung größerer Kristalle, nicht aber in dem stark schützenden Gelatinegel. Bei diesem wie bei den meisten anderen Gelen, namentlich denen der organischen Stoffe, ist eine ausgesprochene Schutzwirkung vorhanden, die Kristallisationsgeschwindigkeit (abgekürzt: K. G.) daher klein (vgl. S. 818). Es ist aber kein Grund dafür vorhanden, daß nicht die Keimbildungsgeschwindigkeit groß sein kann; daher wird sich bei der kleinen K. G. ein erheblicher Teil der ausfallenden festen Stoffe als Keime abscheiden, die nicht zu größeren Kristallen heranwachsen. Die Starrheit des Gels hat wiederum zur Folge, daß die Keime der festen Phase dort sitzen bleiben, wo sie sich gebildet haben. Da die Bedingungen für die Keimbildungsgeschwindigkeit im Gel im allgemeinen merklich gleichförmig sein werden, so verteilen sich die Keime recht regelmäßig. Die neue feste Phase durchsetzt daher das Gel gleichförmig, sei es in kolloider oder in gröberer Verteilung. So beschreiben *Hatschek* und *A. L. Simon* bei der Reduktion des Goldes Fälle (z. B. bei der Reduktion mit Ameisen-

[1]) Loc. cit., S. 1006.

[2]) Kolloidzeitschr. **12**, 171 (1913).

säure + Ammoniak), in denen das Gold, kolloid verteilt, das Gel gleichmäßig violett färbt, während sich unter anderen Bedingungen ausgesprochene Schichten von gröberen Goldmicellen bilden. Weitere Beispiele für das gleichförmige Absetzen der Keime werden später (vgl. S. 1021) erörtert.

Bisweilen tritt bei der Abscheidung einer festen Phase im Gel die Erscheinung auf, daß sich das Abgeschiedene nicht gleichförmig im ganzen Gel verteilt, sondern sich in regelmäßigen Schichten ablagert. Diese Schichtungen, die zuerst von *Liesegang* beschrieben wurden, sind in vieler Hinsicht so wichtig, daß sie für sich behandelt werden müssen (vgl. S. 1009).

In wie mannigfacher Weise das Vorherrschen der Diffusion in einem Gel die in ihm sich abspielenden Vorgänge beeinflussen kann, dafür noch ein Beispiel etwas anderer Art. Läßt man eine verdünnte Lösung von Milchsäure auf ein fein zermahlenes, innig vermengtes Gemisch von Kalziumkarbonat und Kalziumphosphat wirken, so verschiebt sich das Verhältnis von $Ca\,CO_3$ zu $Ca_3(PO_4)_2$ zuungunsten des festen $Ca\,CO_3$, weil die freigemachte Kohlensäure entweicht und das Gleichgewicht bezüglich des Karbonats immer wieder verschoben wird, während dies beim Phosphat nicht der Fall ist.

Wenn man aber das Gemenge der beiden Kalksalze in einem Gelatinesol gleichförmig aufwirbelt, dann das Sol erstarren und jetzt von einer Seite die Säurelösung hineindiffundieren läßt, so findet man, wenn man nun von Zeit zu Zeit für den noch nicht gelösten Teil der Kalksalze das Verhältnis von $Ca\,CO_3$ zu $Ca_3(PO_4)_2$ bestimmt, daß es unverändert geblieben ist. Dies erklärt sich daraus, daß die Säure nicht weiter diffundieren kann, bis sie ein jedes auf ihrem Wege befindliches Kalziumkarbonat- oder -phosphatkörnchen aufgelöst hat. Es bildet ja jedes Körnchen einen Diffusionshof, in den die Säure eindringt; sie kann nicht ungestört das ganze Gel durchsetzen und das Verhältnis der beiden Salze verschieben, wie das bei einem mechanischen Gemenge der beiden Salze möglich ist.

Liesegang[1]) hat diese Versuche angestellt, um zu zeigen, daß tatsächlich eine Azidose, eine erhöhte Neigung zur Säurebildung im Organismus, die puerperale Osteomalacie verursache, eine Krankheit, bei der der Kalkgehalt der Knochen herabgesetzt wird. Man hatte geglaubt, dies bezweifeln zu müssen, als man den erstbeschriebenen Versuch anstellte, d. h. die Milchsäure auf fein gemahlene, gereinigte Ochsenknochen einwirken ließ und eine Verschiebung des Verhältnisses der beiden Kalksalze zueinander beobachtete, wie sie bei der genannten Krankheit nicht auftritt. Die

[1]) Zentralbl. f. Gynäkologie **39**, Nr. 15 (1915).

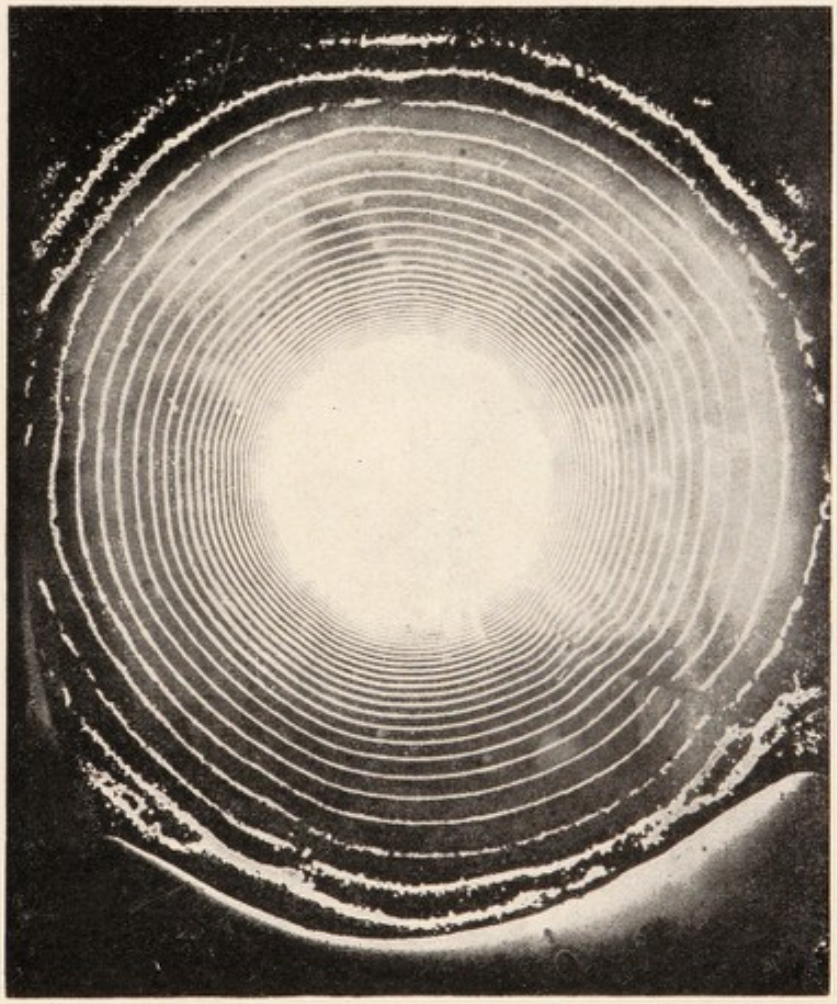


Fig. 144

Knochen verhalten sich aber, wie *Liesegang* nachwies, wenn sie nicht fein gemahlen sind, bei nicht allzulanger Einwirkung der Säure wie das kalziumkarbonat- und -phosphathaltige Gel; bei der Einwirkung der Milchsäure bleibt das Verhältnis unverändert. Das Bindegewebe spielt bei ihnen die gleiche Rolle wie die Gallerte im Gelatineversuch.

Die Liesegangschen Schichtungen.

Wie schon bemerkt, tritt häufig die Erscheinung auf, daß sich eine feste Phase eines schwer löslichen Stoffes nicht gleichförmig in einem Gel ausscheidet, sondern sich in regelmäßigen Schichtungen ablagert. Es soll im folgenden zunächst stets in der Gallerte der eine reagierende Stoff gelöst sein, während von außen die konzentrierte Lösung des zweiten hinzugebracht wird. An der Berührungsstelle bildet sich sofort ein reichlicher Niederschlag des schwer löslichen Stoffes. Der zweite Stoff diffundiert aber weiter in das Gel hinein und verursacht in diesem keine gleichförmige Abscheidung des schwer löslichen Stoffes, sondern sich regelmäßig aneinanderreihende Schichten. Diese Schichten folgen aufeinander in der Diffusionsrichtung, mit ihren Ebenen senkrecht auf dieser. In der Nähe der Eintrittsstelle des diffundierenden Stoffes liegen sie dicht beieinander, immer weiter auseinander, je weiter man sich von dieser entfernt. Diese Erscheinung hat *Liesegang*[1]) zuerst beschrieben, ihre Bedeutung für viele Naturvorgänge erkannt und ihr Vorkommen namentlich auf dem Gebiete der Mineralogie und Geologie selbst eingehend verfolgt. In Fig. 144 (siehe Tafel VI sind derartige *Liesegangsche* Schichtungen wiedergegeben, und zwar in dem Beispiel, an dem sie *Liesegang* zuerst beobachtete, und das sich leicht verwirklichen läßt. Das Gelatinegel (2—3%ig) enthält Kaliumbichromat (oder Ammoniumbichromat; 0,1%ig). Es wird auf einer Glasplatte ausgebreitet oder in ein Reagenzrohr eingefüllt. Dann wird von einer recht konzentrierten Silbernitratlösung (50%ig) ein Tropfen auf die mit dem Gel bedeckte Glasplatte gebracht oder über das Gel im Reagenzrohr geschichtet. Die Gelatine darf nicht zu rein

[1]) Naturwiss. Wochenschr. **11**, 353 (1896); Chemische Reaktionen in Gallerten. Düsseldorf 1898; Über die Schichtungen bei Diffusionen. Leipzig 1907; Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 364 (1906); Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 444 (1907); **75**, 371 (1910); **88**, 1 (1914); Kolloidzeitschr. **2**, 70 (1907); **12**, 74, 269 (1913); **14**, 31 (1914); **16**, 20, 76 (1915); Arch. f. Entwicklungsmechanik **33**, 328 (1911). Ferner auch *Morse* u. *Pierce*, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 589 (1903); *Hausmann*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 110 (1904); *F. Köhler*, Kolloidzeitschr. **19**, 65 (1916); *H. N. Holmes*, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1187 (1918); *A. M. Williams* u. *Mc Kenzie*, Journ. Chem. Soc. **117**, 844 (1920).

sein, sondern muß etwas Säure oder Gelatose enthalten. *Liesegang*[1]) empfiehlt z. B. ein Gemisch von 50 ccm einer 10%igen Gelatinelösung, 20 ccm einer 10%igen Gelatoselösung und 30 ccm Wasser als geeignetes Gel; auch etwas Säure muß vorhanden sein. Eine alte Gelatine ist daher unter Umständen geeigneter als eine frische.

Eine irgendwie vollständige Erklärung der Erscheinung ist noch nicht geglückt. Zeitlich aperiodisch verlaufende, aufeinander folgende Vorgänge können rhythmische Erscheinungen hervorrufen, wenn der zweite Vorgang erst einsetzt, sobald ein Schwellenwert überschritten ist. Man kann etwa an einen gleichförmigen, sich in einen Behälter ergießenden Wasserzufluß denken, wenn der Behälter so eingerichtet ist, daß das Wasser immer erst durch einen Auslauf abfließt, wenn eine gewisse Flüssigkeitshöhe erreicht ist. Bei den *Liesegangschen* Schichtungen vollzieht sich die Diffusion des eindringenden Stoffes aperiodisch, ebenso die Bildung des Reaktionsproduktes. Aber dieses scheidet sich nicht nach Maßgabe der Geschwindigkeit ab, mit der es sich bildet. Betrachtet man vielmehr die Folge von Vorgängen, die man bei der Abscheidung einer festen Phase anzunehmen hat (vgl. S. 631), so stößt man auf zwei Vorgänge, bei denen ein ausgesprochener Schwellenwert vorhanden ist. Das ist einmal die Keimbildungsgeschwindigkeit; die Geschwindigkeit, mit der sich die Keime einer festen Phase bilden, wächst ja ungeheuer stark mit der Übersättigung, so daß unterhalb einer gewissen Übersättigung sie vielfach praktisch gleich null ist (vgl. S. 439). Zweitens die Koagulationsgeschwindigkeit oder Vergröberungsgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit, mit der die amikronischen Teilchen zu submikronischen oder mikronischen zusammentreten. Diese Geschwindigkeit hat einmal häufig einen autokatalytischen Verlauf, dann aber auch einen sehr großen Konzentrationskoeffizienten der koagulierenden Elektrolytkonzentration (vgl. S. 606). Es kann also unterhalb einer gewissen Elektrolytkonzentration die Koagulation praktisch ausbleiben, bei einer etwas größeren in starkem Maße erfolgen. Ja, die Vergröberungsgeschwindigkeit kann auch, wie gleich zu erörtern sein wird, in einer mehr mittelbaren Weise erst von einer gewissen Konzentration und Keimgröße an ein stärkeres Anwachsen und die Ausbildung einer Schicht veranlassen.

Offenbar können beide Vorgänge — Keimbildungsgeschwindigkeit wie Koagulationsgeschwindigkeit — die rhythmische Ausscheidung verursachen, da sie ausgesprochene Schwellenwerte haben. Ob sie beide zu berücksichtigen sind, ob bevorzugt nur die eine von ihnen, ist noch schwer zu ent-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 3 (1914).

scheiden. Die von *Wilhelm Ostwald*[1]) vorgeschlagene Theorie der Erscheinung nimmt den Schwellenwert der Keimbildungsgeschwindigkeit allein als Ursache an, oder in der von *Ostwald* vertretenen Anschauungsweise die metastabile Grenze der Kristallausscheidung (vgl. S. 439). Man hätte etwa folgendes Bild des Vorganges: Das beim Eindringen des $AgNO_3$ in die bichromathaltige Gelatine sich bildende Ag_2CrO_4 (und $Ag_2Cr_2O_7$[2]) bleibt zunächst in übersättigter Lösung, bis die Keimbildungsgeschwindigkeit, die stark mit der Konzentration des übersättigt gelösten Stoffes ansteigt, einen gewissen Schwellenwert überschritten hat. Dann scheiden sich hinter der Front des Diffusionsstromes die Keime des Ag_2CrO_4 ab, und nun diffundieren nicht bloß übersättigt gelöstes Ag_2CrO_4 von Stellen vor und hinter dem Abscheidungsgebiet an die Keime heran, sondern dies Gebiet verarmt auch an $K_2Cr_2O_7$, das dem $AgNO_3$ entgegendiffundiert und mit ihm, Ag_2CrO_4 bildend, die Keime vergrößert. Es ist bei allen diesen Vorgängen zu beachten: Die Stellen chemischer Wechselwirkung sind die Ausgangspunkte von neuen Diffusionsströmen der frisch entstandenen Stoffe, nicht nur des leichtlöslichen KNO_3 (oder NH_4NO_3), das bei der Reaktion entsteht, sondern auch des allenfalls in übersättigter Lösung befindlichen Ag_2CrO_4. Beim Weiterdiffundieren dringt das $AgNO_3$ zunächst in eine Schicht ein, die an $K_2Cr_2O_7$ stark verarmt ist. Infolgedessen wird erst in einem mehr oder minder großen Abstand von der ersten Abscheidungsschicht die Übersättigung und damit die Keimbildungsgeschwindigkeit so groß werden, daß sich wieder eine Keimschicht abscheidet. Je stärker das $AgNO_3$ bei der weiteren Diffusion verdünnt wird, um so größer werden die Abstände zwischen den Schichten.

Es sind Tatsachen genug bekannt, die sich nicht ohne weiteres leicht mit dieser Theorie in Einklang bringen lassen[3]). Allerdings ist es noch schwer zu entscheiden, ob sie wirklich mit ihr in Widerspruch stehen oder nicht, weil man so wenig über die Keimbildungsgeschwindigkeit weiß; diese ist ja überaus empfindlich gegen kleine Mengen gelöster und fester Fremdstoffe, und man kann daher nicht leicht beurteilen, wieweit nicht eine Beeinflussung der Keimbildungsgeschwindigkeit auch die betreffende

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 365 (1897); Lehrb. d. allgem. Chemie. 2. Aufl. II, 2, S. 778 (1899).

[2]) Man muß mit beiden rechnen, da sich $Ag_2Cr_2O_7$ bilden kann, solange das Bichromat im Überschuß vorhanden ist.

[3]) Namentlich *Bechhold*, Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 185 (1905); *Liesegang*, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 444 (1907); **75**, 371 (1910); Kolloidzeitschr. **12**, 74 (1913); Geolog. Diffusionen. Dresden 1913. S. 89; *Hatschek*, Kolloidzeitschr. **9**, 97 (1911); **10**, 124 (1912); **14**, 115 (1914); *F. Köhler*, loc. cit., S. 1009.

Tatsache erklären kann. So ist es zunächst überraschend, daß die Natur des Gels eine so wichtige Rolle für die Bildung der Schichten spielt. *Hatschek* wies auf Fälle dieser Art hin, u. a. daß man mit Kaliumjodid und Bleinitrat in Agargelen gute Schichtungen erhält, nicht aber in Kieselsäuregelen, in denen gleichförmig verteilte makroskopische Kristalle entstehen. Aber es wäre natürlich möglich, daß man es mit einer Vergrößerung der Keimbildungsgeschwindigkeit durch die Gelmicellen zu tun hat und daß sie im Kieselsäuregel viel geringer ist als im Agargel, geringer als es die Schichtenbildung erfordert.

Schwerer wiegt ein anderer Einwand gegen die *Ostwaldsche* Theorie[1]). Man beobachtet oft, daß sich über eine erste Folge von Schichten bei der Erneuerung des Versuchs im selben Gel eine zweite Lage bildet, die völlig von ihr unabhängig ist. Man hätte zunächst erwartet, daß die vorhandenen Teilchen der ersten Schicht für die übersättigte Lösung der zweiten als Keime dienen, so daß sich die schon vorhandenen Schichtlinien nur verstärken. Dies ist übrigens oft auch wirklich der Fall. In anderen Fällen bildet sich eine zweite Schichtenfolge. Dies kann daher rühren, daß sie in Kapillarräumen entsteht, die räumlich von den mit der ersten Schicht erfüllten getrennt sind; es besteht diese Möglichkeit, wenn die Schichten auf Platten erzeugt werden, nicht aber in Reagenzgläsern, in denen *Hatschek* gleichfalls unabhängige Schichtbildungen erzielte.

Eine andere Möglichkeit ist die, daß die Teilchen der ersten Schichtfolge stofflich von den Keimen der zweiten verschieden sind, daß sich bei dieser letzten etwa zunächst eine labile Formart ausscheidet, die sich später in die Formart der ersten Teilchen umwandelt. Man hat nun in der Tat damit zu rechnen, daß sich leicht verschiedene Stoffe ausscheiden können. Nach *F. Köhler*[2]) kann sich außer Silberchromat und Silberbichromat auch Ammoniumnitrat ausscheiden, und das NH_4NO_3 kann mit den Silberchromaten anomale Mischkristalle bilden; diese sind dunkel bis schwarzbraun und machen das Gerüst der Ringe aus. Derartige Umsetzungen, die mit der Ausscheidung fester Stoffe verknüpft sind, können auch in anderer Weise die unabhängige Schichtbildung erklären. Es genügen nämlich bei schwer löslichen Salzen oft sehr kleine Mengen[3]), um *Liesegangsche* Schichten hervorzurufen. So können kleine Verunreinigungen von Karbonaten und Phosphaten, wie sie z. B. leicht in der Gelatine vorkommen, oder (bei Karbonaten) vom Wasser stammen, mit dem

---

[1]) *Liesegang*, loc. cit., S. 1011; *Hatschek*, loc. cit., S. 1011.

[2]) Loc. cit., S. 1009; siehe auch *F. Köhler*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **96**, 207 (1916).

[3]) *Morse* u. *Pierce*, loc. cit., S. 1009.

Schwermetallsalz — etwa $AgNO_3$, das man in diesem Fall zuerst in das Gel hineingebracht hat — feine Schichten von Ag_2CO_3 und Ag_3PO_4 geben. Läßt man danach eine Bichromatlösung hineindiffundieren, so bilden sich nicht bloß die Ag_2CrO_4-Schichten, wie sie unter reinen Bedingungen entstanden, sondern es setzen sich auch die von den Ag_2CrO_4-Schichten ganz unabhhängigen Karbonat- (oder Phosphat-)schichten mit dem Bichromat nach Maßgabe der Löslichkeitsverhältnisse um und verwandeln sich in unabhängige Ag_2CrO_4-Schichten. Diese durch die Verunreinigungen bedingten Schichten können bei dem ersten Eindringen der Bichromatlösung so fein sein, daß sie der Beobachtung entgehen, während sie bei dem zweiten Zudringen von Bichromat sich genügend vergrößern, um gesehen zu werden. Aber *Hatschek* erwähnt einen Versuch mit Bleichromat in Agar mit unabhängigen Schichtenbildungen, bei denen er jede derartige Störung für ausgeschlossen hält.

Liesegang[1]) glaubt, und es ist dies durchaus denkbar, daß man nicht zu besonderen Annahmen zu greifen braucht, und daß sich die Keimwirkung zunächst nur in unmittelbarer Umgebung der Keime der ersten Schicht geltend macht. In weiterem Abstand kann daher die Übersättigung groß genug sein und sich hinreichend lange halten, daß sich bei der fraglichen Keimbildungsgeschwindigkeit neue unabhängige Keime der zweiten Schicht ausbilden. Es schließt dies selbstverständlich nicht aus, wie *Hatschek*[2]) zu meinen scheint, daß bei genügend kleiner Keimbildungsgeschwindigkeit die durch die ersten Teilchen erzeugten Diffusionshöfe recht erhebliche Durchmesser haben; zumal wenn man, wie in dem von *Hatschek* angeführten Beispiel der großen Goldkristalle in SiO_2-Gallerten, allen Grund hat anzunehmen (vgl. S. 1005), daß die Keimbildungsgeschwindigkeit nicht groß ist.

Die eben erhobenen Einwände entfallen weitgehend, wenn man annimmt, daß der durch die Keimbildungsgeschwindigkeit bedingte Schwellenwert nicht allein die Ursache der Erscheinung sei, sondern der durch die Koagulationsgeschwindigkeit bedingte[3]). Man hätte dann etwa folgenden anderen Grenzfall: Der Schwellenwert der Keimbildungsgeschwindigkeit liegt so niedrig, daß sich die Keime der festen Phase praktisch mit gleichförmiger Geschwindigkeit aus dem Reaktionsprodukt bilden. Sie bleiben zuerst feindispers gleichmäßig im Gel verteilt. Wie die Micellen eines Sols

[1]) Loc. cit., S. 1011.

[2]) Kolloidzeitschr. **14**, 115 (1914).

[3]) *Bechhold*, loc. cit., S. 1011; ferner *Freundlich* u. *Schucht*, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 677 u. folg. (1913); *Sehera*, Kolloidzeitschr. **27**, 28 (1920).

lassen sie sich durch Elektrolyte koagulieren. Vor allem steigt auch die Koagulationsgeschwindigkeit stark mit der Elektrolytkonzentration an, so daß bezüglich dieser ein Schwellenwert besteht. Die eindiffundierende Elektrolytlösung wird also erst koagulieren, wenn eine bestimmte Konzentration erreicht ist. Dann werden auch Keime, die vor dieser Koagulationsfront liegen, in die Koagulationsschicht hineingezogen und der weiter diffundierende Elektrolyt trifft erst in größerem Abstande mit hinreichender Konzentration auf genügend Keime.

Die Wichtigkeit der Gelmicellen ist hier ohne weiteres einleuchtend, weil sie als Schutzkolloide die Koagulation beeinflussen. Daß man in Gelatinegelen leichter als in Agar- oder Kieselsäuregelen eine gleichförmige Verteilung kleiner Teilchen statt der Schichtungen beobachtet, könnte mit der stärker die Koagulation hindernden Schutzwirkung der Gelatine zusammenhängen. Unabhängige Schichtenfolgen könnten entstehen, weil ja eine Koagulation durchaus von einer vorangehenden unabhängig ist, vorausgesetzt, daß überhaupt eine Keimbildung neben vorhandenen Keimen statthaben kann; dies wird man aber annehmen dürfen. Sehr zugunsten eines Vorwiegens einer Koagulation spricht folgender von *Hatschek*[1]) betonter Umstand: Bei vielen Schichtungsversuchen wie solchen von Jodblei und Kalziumkarbonat in Agar, Bariumkarbonat in Gelatine u. a. beobachtet man zwischen den Schichten keine leeren Räume, sondern stets eine gewisse Menge des abgeschiedenen Reaktionsprodukts; man gewinnt den Eindruck, als ob es sich hauptsächlich um eine periodische Änderung des Dispersionsgrades, weniger um eine der in der Volumeinheit abgeschiedenen Menge handelt. Dies drängt offenbar dazu, der Koagulation und Vergröberung der Teilchen ein besonderes Gewicht beizulegen.

Man könnte gegen diese Auffassung einwenden: Die Keime liegen im Gel viel zu fest, als daß ein Zusammentreten, wie es die Koagulation verlangt, vorkommen könnte. Aber der Augenschein spricht zugunsten einer solchen Möglichkeit. *Liesegang*, *Hatschek* u. a. beschreiben das mikroskopisch erfolgte Auftreten einer Schicht mit Worten, aus denen man schließen darf, daß sich feinere Teilchen zu gröberen vereinigen können. Und *F. Köhler*[2]) schildert, wie man mikroskopisch erkennen kann, daß neu entstandene Kriställchen infolge ihrer *Brownschen* Bewegung erhebliche Strecken zurücklegen. Es ist vielleicht noch zu beachten, daß bei diesen Versuchen erhebliche Elektrolytkonzentrationen auf die Gele einwirken. Man muß also mit merklichen Quellungen und Entquellungen rechnen,

[1]) Kolloidzeitschr. **14**, 120 u. folg. (1914).
[2]) Kolloidzeitschr. **19**, 85 (1916).

also mit Wasserbewegungen, die gleichfalls gewisse Verschiebungen der Keime, wie sie die Koagulation erfordert, gestatten würden.

Alle diese Tatsachen lassen sich auch auf Grund eines anderen Einflusses deuten, auf den mich *Zocher* aufmerksam gemacht hat. Es wäre möglich, daß sich die erstentstandenen, sehr kleinen Kristallkeime zunächst merklich bewegen, und daß sie es namentlich in der Richtung des Diffusionsstromes tun können, da ihr Konzentrationsgefälle besonders in dieser Richtung liegt. Solange sie sich noch bewegen, werden sie sich verhältnismäßig langsam vergrößern, da sie sich immer in eine weniger übersättigte Lösung hineinbegeben. Das hört aber auf, sobald sie so groß geworden sind, daß sie in den Gelporen haften bleiben. Dann erreicht sie bald die stärker übersättigte Lösung, sie wachsen schneller, und es kommt zur Bildung der Ringe. Hiermit steht nun die schon von *F. Köhler*[1]) beobachtete, von *Zocher* bestätigte Tatsache im Einklang, die sich auf anderem Wege nicht ganz leicht erklären läßt, daß die Ringe — es handelt sich wieder um solche aus Silberchromat — bei sonst möglichst gleichen Versuchsbedingungen um so enger aneinander rücken, je konzentrierter das Gelatinegel ist: Je konzentrierter das Gel, je enger seine Poren, um so kleinere Kristalle bleiben schon haften, um so geringer ist der Ringabstand.

Es liegt nahe, die Theorien, die auf Koagulation oder Vergröberung beruhen, in der Weise zu prüfen, daß man den zu erwartenden Einfluß mehrwertiger und stark adsorbierbarer Ionen auf die Koagulation aufsucht. Aber es hält schwer, eindeutige Ergebnisse zu erzielen, weil die beeinflußbaren Umstände zu zahlreich sind: Das Gel kann verändert werden, die Keimbildungsgeschwindigkeit, die Löslichkeit der schwer löslichen Stoffe u. a. m. Nur auf einige Fremdstoffeinflüsse sei etwas näher eingegangen. *Bechhold*[2]) bemerkte, daß Ag_2CrO_4 in $AgNO_3$-Lösung sofort ausfällt, in $K_2Cr_2O_7$- und namentlich $(NH_4)_2Cr_2O_7$-Lösung (wie in Lösungen anderer Ammonsalze) eine Löslichkeitserhöhung erfährt. Da bei der Umsetzung im Gel NH_4NO_3 aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$ und $AgNO_3$ entsteht und dies in das Gel hineindiffundiert, so erklärt er das Auftreten oder doch das Begünstigen der niederschlagsfreien Zone mit der löslichkeitserhöhenden Wirkung der NH_4-Salze. *F. Köhler* bestätigt diese Löslichkeitserhöhung und deutet mit ihrer Hilfe verschiedene Tatsachen; einmal, daß der Ringabstand unabhängig von der Chromatkonzentration ist und ferner, daß die Ringbildung merklich verschieden ist, ob man $AgNO_3$-Lösung in eine chromat-

[1]) Kolloidzeitschr. **19**, 72 (1916).

[2]) Loc. cit., S. 1011; über weitere Fremdstoffeinflüsse siehe namentlich *Liesegang*, Über die Schichtungen bei Diffusionen. Düsseldorf 1907. S. 47 u. folg.

haltige Gelatine eindiffundieren läßt oder umgekehrt eine Chromatlösung in eine $AgNO_3$-haltige Gelatine.

Säuren — es ist namentlich Zitronensäure benutzt worden — veranlassen das Auftreten des Ag_2CrO_4 in einer stark dispersen roten Form, während sich bei ihrer Abwesenheit mehr körnige, dunkle, gröbere Kristalle abscheiden[1]). Hier spielt die Löslichkeitserhöhung des $Ag_2Cr_2O_7$ durch die Säure gleichfalls eine Rolle, nicht minder als die Veränderung der Eigenschaften des Gels.

Ehe etwa weitere Erfahrungen stärker zugunsten der einen oder anderen Theorie der *Liesegangschen* Schichtungen entscheiden, halte ich es für wahrscheinlich, daß alle die verschiedenen möglichen Versuchsumstände auch wirklich mit hineinspielen, daß man vor allem Keimbildungsgeschwindigkeit, Koagulations- und Vergröberungsgeschwindigkeit zu berücksichtigen hat.

Die Schichtungen treten bevorzugt in Gelen auf, weil man bei ihnen aufs beste eine durch keine Konvektion gestörte Diffusion erzielen kann. Da diese Voraussetzung auch für eine zähe Flüssigkeit oder für feine Kapillaren erfüllt ist, muß man auch in diesen Schichtungen beobachten können, was durch Versuche von *Liesegang*[2]), *Dreaper*[3], *H. N. Holmes*[4]) u. a. bestätigt wird: *Liesegang* erhielt eine schichtenweise Flockung von Lackmus, als sich dieses in einer zähen, aber noch flüssigen Wasserglaslösung befand, in die konzentrierte Natronlauge hineindiffundierte. Und *Dreaper* fand, wie schon früher *Morse* und *Pierce*[5]), eine schichtenförmige Ausscheidung verschiedener fester Stoffe ($PbCl_2$, CuS u. a.) in feinen Kapillaren und in Röhren, die mit Sand oder Kieselgur gefüllt waren[6]).

Im Rahmen dieses Buches würde es zu weit führen, auf die schier unabsehbare Fülle von Einzelvorgängen genauer einzugehen, die bei den *Liesegangschen* Schichtungen auftreten und in vielfach noch unerklärter Weise oft von ganz kleinen Veränderungen in der Versuchsanordnung abhängen. Statt der Ringe, wie man sie, Jahresringen ähnlich, auf mit Gelatineschichten überzogenen Glasplatten erhält, beobachtet man Spiralen, Ver-

---

[1]) *Liesegang*, Arch. f. Entwicklungsmechanik **39**, 362 (1914).
[2]) Kolloidzeitschr. **12**, 76 (1913).
[3]) Kolloidzeitschr. **14**, 163 (1914).
[4]) Loc. cit. S. 1009.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 607 (1903).
[6]) Über *Liesegangsche* Schichtungen in Gläsern siehe z. B. *Endell*, Neues Jahrb. f. Mineral., Geol. u. Paläontol. 1913, II, S. 129.

schiebungen oder einen Zerfall des Ringes in Flecken u. dgl.[1]). Von Stoffen, bei denen man ohne weiteres keine Schichten erhalten kann, lassen sie sich mit Hilfe der oben (S. 1013) erwähnten pseudomorphen Umwandlung erzwingen: Man erzeugt z. B. in Chromatgelatine mit $AgNO_3$-Lösung einen ersten Ring von Ag_2CrO_4, entfernt dann die $AgNO_3$-Lösung und ersetzt sie durch eine konzentrierte $Pb(NO_3)_2$-Lösung; diese diffundiert in das Gel hinein, verwandelt das Ag_2CrO_4 in $PbCrO_4$, das freigemachte $AgNO_3$ diffundiert weiter, erzeugt neue Ringe, die immer wieder vom nachdiffundierenden $Pb(NO_3)_2$ in $PbCrO_4$-Ringe verwandelt werden. So kann man $PbCrO_4$-Schichten in Gelatine erzeugen, in der sie sich unmittelbar aus Chromat und $Pb(NO_3)_2$-Lösung nicht bilden[2]).

Man hat die mannigfache Veränderlichkeit der *Liesegangschen* Schichtungen unter dem Einfluß veränderter Versuchsbedingungen eingehender untersucht, weil man auf diesem Wege künstlich Streifen- und Fleckenmuster erhält, die oft vollkommen mit den in der Natur vorkommenden Farbenmustern übereinstimmen[3]). *Liesegang*[4]) hat nachgewiesen, daß man die Mehrzahl der an Achaten beobachteten Zeichnungen und Eigentümlichkeiten auf solche Schichtungen zurückführen kann. In seinen »Geologischen Diffusionen«[5]) hat er das gleiche für viele andere geologische Vorgänge wahrscheinlich gemacht. *Gebhardt*[6]) hat die Muster auf Schmetterlingsflügeln von diesem Standpunkte aus betrachtet, *E. Küster*[7]) noch viele andere Färbungen im Pflanzen- und Tierreich. Es seien als solche von *Küster* genannte Beispiele nur die Streifungen der Blätter von Haborthia fasciata Haw. und Aloe variegata erwähnt.

Man darf diese Erklärungsweise nur mit größter Vorsicht anwenden. An den geschichteten Gebilden lassen sich die Kennzeichen für ihre Entstehungsweise oft nur sehr schwer feststellen, und bei geologischen wie biologischen Bedingungen ist die Möglichkeit der Bildung solcher Schichten

---

[1]) Siehe z. B. *Liesegang*, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 1 (1914); *E. Küster*, Über Zonenbildung in kolloiden Medien. Jena 1913; *Hatschek*, Kolloidzeitschr. **27**, 225 (1920).

[2]) Versuche von *Hatschek*, Kolloidzeitschr. **14**, 121 (1914); ähnliche Versuche schon früher von *Liesegang*, Arch. f. Entwicklungsmechanik **33**, 328 (1911).

[3]) Siehe *E. Küster*, loc. cit. unter [1]); ferner *E. Küster*, Kolloidzeitschr. **14**, 307 (1914).

[4]) Die Achate. Dresden u. Leipzig 1915; ferner Zentralbl. f. Mineral. u. Geol. 1910, S. 593; 1911, S. 497.

[5]) Loc. cit., S. 1011.

[6]) Verh. d. deutsch. zool. Ges. **22**, 179 (1912.).

[7]) Loc. cit., unter [1]); ferner: Die Naturwissenschaften **2**, 73 (1914).

groß und mannigfaltig. So hat *R. Goldschmidt*[1]) neuerdings nachgewiesen, daß sich die Farben der Schmetterlingsflügel nicht auf Grund der *Liesegangschen* Schichtungen erklären lassen. Auf den im Puppenzustand vorhandenen Flügeln findet man ein Oberflächenrelief des Musters der farbigen Flügel schon ausgebildet, noch ehe sich die Farben abgeschieden haben. Die Wachstumsbedingungen der Flügel sind also die Ursache für die Falten, Gruben usw., die sich zu reliefartigen Mustern zusammensetzen und nach denen sich die Farben der später sich abscheidenden Pigmente richten.

Liesegang[2]) betont übrigens mit Recht, daß die bisher geschilderte Art der Schichtungen nur eine Möglichkeit unter vielen ist, bei denen eine rhythmische Ausscheidung statthaben kann. Sie wird immer zu erwarten sein, wenn die Keime des ausgeschiedenen Stoffes, die erst wirksam sind, sobald eine bestimmte Übersättigung erreicht ist oder geeignete Ausflockungsbedingungen eingetreten sind, im weiteren Verlauf des Ausscheidungsvorgangs isoliert werden, so daß sie nicht mehr auf die übersättigte Lösung einwirken können. Es kann beim Eindunsten einer Lösung in einer Schale dies einfach dadurch geschehen, daß die Ausscheidung am obersten Rand der Flüssigkeit erfolgt, und daß die dort entstehenden Kristallkeime später nicht mehr umspült werden, weil die Flüssigkeit an Menge abgenommen hat. Ein weiterer häufiger Fall besteht darin, daß die erst ausgeschiedenen Kristalle von irgendeinem Kolloid umhüllt werden und deshalb nicht mehr als Kristallisationspunkte auf den Rest der übersättigten Lösung einwirken können. Hierauf beruht der geschichtete Bau solcher Gebilde, wie der Harnsteine, Gallensteine u. a. m.[3]).

Bisher wurde immer angenommen, daß der eine reagierende Stoff von vornherein gleichmäßig im Gel verteilt ist. Es bedeutet eine ziemlich einschneidende Veränderung der Versuchsbedingungen, wenn man die beiden Lösungen der reagierenden Stoffe von zwei verschiedenen Seiten in das Gel hineindiffundieren läßt, etwa $NaCl$ von der einen Seite, $AgNO_3$ von der anderen. In der Mitte scheidet sich, sobald der Schwellenwert der Keimbildungsgeschwindigkeit überschritten ist, eine Schicht $AgCl$ aus. Sind die Konzentrationen der reagierenden Stoffe so gewählt, daß sie

[1]) Arch. f. Entwicklungsmechanik **47**, 1 (1920).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 364 (1906); *van Bemmelen*-Festschrift, 1910, S. 33; ferner *E. Küster*, Über Zonenbildung in kolloiden Medien. Jena 1913. S. 12 u. folg. Kolloidzeitschr. **12**, 269 (1913).

[3]) *Liesegang*, Kolloidzeitschr. **12**, 269 (1913); siehe namentlich auch *Schade*, Kolloidzeitschr. **4**, 175, 261 (1909); Münch. med. Wochenschr. 1909, Nr. 1 u. 2; Kolloidchem. Beihefte **1**, 375 (1910).

praktisch mit der gleichen Geschwindigkeit an dieser Stelle zusammentreffen, so bleibt diese Schicht dünn; sie wird aber so dicht, daß bald jeder weitere Umsatz aufhört. Überwiegt der eine Stoff an Konzentration und Diffusionsgeschwindigkeit, so wächst die Schicht in der Richtung weiter, die mit der Diffusionsrichtung dieses vorherrschenden Stoffes übereinstimmt. Das einseitige Wachstum derartiger Schichten ist eine recht allgemeine, von *Pringsheim*[1]) betonte Regel. Sie ist verständlich, denn der rascher und reichlicher diffundierende Stoff wird das Verarmungsgebiet in der Nähe der Abscheidungsschicht schneller überwinden und in der Richtung seiner Diffusion in genügender Konzentration mit dem zweiten Stoff zusammentreffen. Die ausgeschiedene Schicht hemmt die Diffusion, ein Umstand, der auch bei den *Liesegangschen* Schichtungen nicht zu vernachlässigen ist (*F. Köhler*[2])).

Mannigfaltiger werden die Erscheinungen, wenn man einen Stoff wie Ag_2CrO_4 in Gelatine sich abscheiden läßt, der *Liesegangsche* Schichtungen gibt[3]), was $AgCl$ in Gelatine nicht tut. Einmal beobachtet man diese Schichtungen in dem Gebiet, in dem die konzentriertere Lösung in die verdünntere eindringt. Dann tritt der Niederschlag in zwei verschiedenen Formen auf: Nach der Silbernitratseite zu in feindisperser roter Form, nach dem Chromat zu in meist regelrechten Schichtungen der kristallinischen schwarzen Form. Es beruht diese Erscheinung wahrscheinlich darauf, daß Silbernitrat ja Ag_2CrO_4 sofort fällt (vgl. S. 1015), so daß dort, wo es im Überschuß ist, die Ag_2CrO_4-Keime rasch Flöckchen bilden, die sich abscheiden. Im Chromatgebiet dagegen bleibt alles eingedrungene $AgNO_3$ als Ag_2CrO_4 übersättigt gelöst, so daß die — auch mit einer wohl kleineren Keimbildungsgeschwindigkeit als in überschüssiger $AgNO_3$-Lösung — gebildeten Keime ruhig zu Kriställchen heranwachsen können[4]). Fremdstoffe verändern die Muster von rotem und schwarzem Ag_2CrO_4 in sehr bemerkenswerter Weise. So begünstigen Säuren — Zitronensäure wurde verwandt — die Ausbildung der roten Form unter Benachteiligung der schwarzen, so daß letztere bei größeren Säurekonzentrationen ganz verschwindet. Die Säure hält Ag_2CrO_4 übersättigt in Lösung. Durch sie wird vielleicht die Keimbildungsgeschwindigkeit — oder Koagulationsgeschwindigkeit — im Chromatgebeit so verringert, daß es dort überhaupt nicht zu einer

---

[1]) Jahrb. f. wiss. Botanik **28**, 1 (1895); *Liesegang*, Naturwiss. Wochenschr. **11**, 353 (1896); *Bechhold* u. *Ziegler*, Ann. d. Physik (4), **20**, 900 (1906).

[2]) Loc. cit., S. 1009.

[3]) *Liesegang*, Arch. f. Entwicklungsmechanik **39**, 362 (1914).

[4]) Es ist wohl auch die von *F. Köhler* (loc. cit., S. 1012) betonte stoffliche Verschiedenheit zu berücksichtigen.

Abscheidung kommt, während das Silbernitrat ja Ag_2CrO_4 in der roten Form ausfällt, dessen Menge durch die Zudiffusion von übersättigt gelöstem Ag_2CrO_4 aus dem Gebiet mit überschüssigem Chromat vermehrt wird. Die Diffusion dieses übersättigt gelösten Ag_2CrO_4 ist so ausgesprochen, daß sich rotes Chromat gegen die *Pringsheimsche* Regel in der Richtung gegen das im Überschuß zudiffundierende Chromat abscheiden kann. Man kann umgekehrt auch die Bildung des roten Ag_2CrO_4 zugunsten des schwarzen unterbinden, wenn man möglichst säurefrei in einem konzentrierten Gelatinegel arbeitet, das im richtigen Verhältnis Gelatose enthält, ein Verhalten, das sich noch schwer erklären läßt. *Liesegang* betont, wie man hier ganz bestimmte, scharf geprägte Abscheidungsformen erzielt, die sich mit kleinen Veränderungen des Gels und der reagierenden Lösungen in regelmäßiger Weise verändern. Auch bei solchen nichtkristallinischen oder sehr mikrokristallinen Gebilden hat man also einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Form und stofflicher Zusammensetzung, und man gewinnt eine Vorstellung davon, wie die Formenmannigfaltigkeit der belebten Welt in gesetzmäßiger Weise mit ihrem stofflichen Aufbau verknüpft ist.

Der Einfluß der Kolloide auf die elektrolytische Abscheidung der Metalle.

Schon lange ist bekannt, daß Kolloide die elektrolytische Abscheidung der Metalle beeinflussen, und es wird davon vielfach technisch Gebrauch gemacht[1]). Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß sich dieser Einfluß wesentlich auf die Abscheidungsbedingungen fester Stoffe in Gelen zurückführen läßt. *Kohlschütter*[2]) hat diese Anschauung zuerst vertreten und sie durch Versuche über die elektrolytische Abscheidung des Silbers gestützt. Er elektrolysierte ammoniakalische $AgNO_3$-Lösungen (0,05-normal), die schwach alkalisch gemacht waren, an Ag-Elektroden. Das Silber schied sich als feines Kristallpulver ab, das leicht von den Elektroden abgestreift werden konnte. Mit dem Mikroskop sah man unregelmäßig über die Elektrodenfläche verteilte kleine Metalldrusen. Setzte er etwas Gelatine hinzu, so wurden mit wachsendem Gelatinegehalt die Drusen immer kleiner und regelmäßiger angeordnet, bis man schließlich einen gleichmäßigen, glänzenden Überzug erhielt. Grundsätzlich ähnlich wirkt der Zusatz von kleinen

[1]) Siehe u. a. *v. Hübl*, Mitt. d. k. u. k. Militär-Geogr. Instit. **6**, 51 (1886); *Foerster*, Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 512 (1898); *Senn*, ebendort **11**, 233 (1905); *Erich Müller* u. *Bahntje*, ebendort **12**, 317 (1906); *Betts*, Bleiraffination durch Elektrolyse. Halle 1910.

[2]) *Kohlschütter* u. *Schacht*, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 172 (1913).

Mengen anderer Metallsalze, wie solchen des Kupfers, Zinks, Kadmiums Magnesiums u. a., die in der Lösung kolloid verteilte Hydroxyde bilden konnten[1]), ebenso ein Zusatz von Kupfersalz + Gelatine oder Kupfersalz + Stärke. Jedes Salz zeigte scharf geprägte, von seiner Natur und Konzentration abhängige Eigentümlichkeiten in der Form und Verteilung der Silberabscheidung.

Kohlschütter erklärt den Kolloideinfluß folgendermaßen: Der kolloid gelöste Stoff wird von der Elektrode adsorbiert oder durch Kataphorese als mehr oder minder gleichförmige, sehr feine Schicht abgeschieden. Die elektrolytische Abscheidung eines Metalls unterscheidet sich nicht grundsätzlich von der Abscheidung irgendeines schwer löslichen Stoffes aus einer Lösung. Man hat also dieselbe Folge von Vorgängen, wie sie S. 631 beschrieben wurden: Der elektrische Strom ist das Reduktionsmittel, das das Metallion zum ungeladenen Ion reduziert. Dies erfährt eine chemische Veränderung, denn da das Ion als hydratisiert anzusehen ist, muß es in Metallatom und Wasser zerfallen. Unter den an der Elektrode derart freigemachten Metallatomen bilden sich Kristallkeime mit einer bestimmten Keimbildungsgeschwindigkeit, die mit einer bestimmten Kristallisationsgeschwindigkeit zu gröberen Kristallen heranwachsen. Hat man eine Kolloidhaut auf der Kathode, so bilden sich die Keime in einer Gelschicht, und wir haben die oben S. 1007 erwähnten Bedingungen: Die flüssigfeste und gleichförmige Natur des Gels begünstigt eine gleichförmige Abscheidung der Metallkeime, und dies ist eine Ursache für das eben geschilderte Verhalten. Es kommt noch hinzu, daß das Kolloid an den Keimen und heranwachsenden Kristallen adsorbiert wird und daher in der vielfach erörterten Weise (vgl. S. 818) die Kristallisationsgeschwindigkeit herabsetzt; dadurch wird nicht die gleichförmige Verteilung des abgeschiedenen Metalls verständlich, wohl aber das Entstehen immer feinerkristallinischer Anhäufungen.

Die Adsorption des Kolloids ist nur insofern vorteilhaft, als sie infolge der verminderten K. G. ein feinkristallinisches Gepräge bedingt. Bei größeren Kolloidkonzentrationen kann die Adsorptionsschicht so dick werden, daß die Kristalle nicht mehr genügend verwachsen; der elektrolytische Niederschlag ist zwar feinkristallinisch, aber locker und pulverig. *Marc*[2]) wies dies durch elektrolytische Versuche mit Blei- und Zinklösungen

---

[1]) Bezüglich der Anwesenheit kolloider Hydroxyde in Schwermetallsalzlösungen siehe z. B. *Denham* [Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 378 (1908); Journ. Chem. Soc. **93**, 41 (1908)].

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 431 (1913); ferner auch *Freundlich* u. *J. Fischer*, ebendort **18**, 885 (1912).

bei Zusatz verschiedener Kolloide, wie Gummi arabicum, Tragant u. a., nach. Es kann daher ein an sich schwächer adsorbierbares Kolloid oder ein nur kapillaraktiver Stoff technisch vorteilhafter sein, weil in seiner Gegenwart der Niederschlag hinreichend feinkristallinisch, aber noch nicht locker wird[1]). Deshalb findet man in den Vorschriften auch vielfach angegeben, daß es eine gewisse, nicht zu hohe optimale Konzentration des Kolloids gibt. Auf eben diesem Einfluß beruht es wohl, daß bei den Versuchen *Kohlschütters* eine kupfersalzhaltige Silberlösung, die 15—24 Stunden gealtert war, keine glatte, sondern eine lockere, pulverige Silberabscheidung gab. Beim Altern der Lösung scheidet sich allzuviel Hydroxyd auf der Grenzfläche an der Elektrode ab; es konnte als irisierende Haut auf der Elektrodenoberfläche bemerkt werden. Und *Sieverts* und *Wippelmann*[2]) fanden, daß bei der elektrolytischen Ausscheidung von Kupfer aus $CuSO_4$-Lösungen schon kleine Kolloidzusätze brüchig und spröde machen; der nachteilige Einfluß auf den Zusammenhalt wird also zunächst bemerkbar. Erst bei größeren Kolloidkonzentrationen beobachtet man eine Verkleinerung der Kupferkristallite, ferner einen schichtenförmigen Aufbau.

Eine große Reihe von Tatsachen bestätigt diese Auffassung. Man findet im elektrolytisch abgeschiedenen Metall kleine Mengen des Kolloids[3]) und der die kolloiden Hydroxyde liefernden Fremdmetalle[4]). Es ist weiter verständlich, daß der Übergangswiderstand durch die Anwesenheit der Kolloide merklich steigt[5]). *Kohlschütter*[6]) konnte ferner von diesem Standpunkte aus die wohlbekannte glatte Abscheidung des Silbers und anderer Metalle aus Zyankaliumlösung erklären. Er nimmt an, daß in diesen Lösungen kleine Mengen der Zyanmetalle kolloid verteilt sind, bei der Elektrolyse infolge von Kataphorese die Kathoden überziehen und denselben Einfluß ausüben, wie die Kolloide in den oben beschriebenen Versuchen. Daß ein solcher Überzug entsteht, wird durch folgende Beobachtung erhärtet: Er elektrolysierte eine $AgCN$-Lösung mit einer Platinkathode und beobachtete kurz nach Stromschluß auf dieser einen farbigen, rotvioletten bis blaugrünen Überzug, der mit Wasser oder verdünnten Säuren silberweiß wurde. Es handelt sich offenbar um einen Überzug von Photohaloid, dem kolloiden Gemisch von Ag und $AgCN$, das sich bei $AgCN$ ebensogut

[1]) So fanden z. B. *Mathers* u. *Overmann* [Chem.-Ztg. **37**, 341 (1913)], daß Nelkenöl bei der Abscheidung des Bleies günstiger wirken kann als Kolloide.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **91**, 1 (1915).

[3]) *E. Müller* u. *Bahntje*, loc. cit., S. 1020.

[4]) *Kohlschütter* u. *Schacht*, loc. cit., S. 1020.

[5]) *H. J. S. Sand* u. *Black*, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 496 (1910).

[6]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 181 (1913).

bilden kann wie bei *AgCl* oder *AgBr*, und auch die beschriebenen Eigenschaften hat (vgl. S. 1110).

Die Kolloide genügen meist nicht allein, um eine gute elektrolytische Abscheidung zu gewährleisten, sondern die Zusammensetzung der Lösung bezüglich der anderen Anionen und Kationen muß bestimmte Forderungen erfüllen — Blei erhält man z. B. in gutem, festhaftendem Überzug nur aus kieselflußsauren oder aus chlorsauren Lösungen bei Gegenwart von Kolloiden[1]) —. Es wird hierbei u. a. darauf ankommen, daß die Keimbildungsgeschwindigkeit überhaupt einen zweckmäßigen Wert hat, und um sie richtig zu beeinflussen, reicht das Kolloid allein nicht hin. Man muß bedenken, daß die Bedingungen für einen vorzüglichen elektrolytischen Niederschlag nur durch einen glücklichen Ausgleich zustande kommen können. Denn gutes Haften und eine gleichförmige feinkristallinische Ausbildung stehen von vornherein mit einer guten Ausbeute bei größeren Stromdichten einigermaßen im Widerspruch. Bei größeren Stromdichten hat man eine starke Übersättigung des Metalls an der Kathode, demgemäß bei größerer K. G. die Möglichkeit des Heranwachsens gröberer Kristalle, bei großer Keimbildungsgeschwindigkeit die Möglichkeit lockerer Schichten, wie solcher des sogenannten schwarzen Silbers[2]). Alle diese Geschwindigkeitsvorgänge müssen richtig abgepaßt sein, soll der Niederschlag die verlangten Eigenschaften haben. Jeder einzelne Fall erfordert deshalb eine gesonderte Betrachtung. Es sei nur z. B. erwähnt, daß bei der elektrolytischen Abscheidung des Zinks in saurer Lösung bei hohen Stromdichten *Pring* und *Tainton*[3]) beobachtet haben, wie Kolloide nicht bloß die Form des Niederschlags feinkristallinischer und gleichförmiger machten, sondern wie sie auch die Abscheidung des Zinks gegenüber der des Wasserstoffs in einem gewissen Bereich von Stromdichten begünstigten.

Alle diese Einflüsse machen sich natürlich auch geltend, wenn sich Metalle unter anderen Umständen aus ihren Lösungen abscheiden, namentlich an irgendwelcher Grenzfläche. So kommt es, daß die Abscheidung des Silbers in Form eines Silberspiegels ein Vorgang ist, der — wie *Kohlschütter*[4]) gezeigt hat — in mannigfacher Weise von kolloidchemischen Einflüssen beherrscht wird. Unter dem Ultramikroskop löst sich der Silberspiegel in eine Fülle amorph erscheinender Silbermicellen auf. Es müssen daher für die Spiegelbildung Bedingungen gewählt werden, bei

---

[1]) *Betts*, loc. cit., S. 1020.

[2]) Siehe *Kohlschütter* u. *Toropoff*, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 161 (1913).

[3]) Journ. Chem. Soc. **105**, 710 (1914).

[4]) *Kohlschütter* u. Frl. *Fischmann*, Lieb. Ann. **387**, 86 (1912).

denen sich das Silber in möglichst kolloider Form ausscheidet. In der Tat arbeitet man stets in ammoniakalischer oder schwach ätzalkalischen Lösungen, das OH'-Ion ist ja als Peptisator für Metallsole ausgezeichnet (vgl. S. 700). Der OH'-Ionengehalt ist weiter vorteilhaft, weil sich $AgOH$ in der Lösung bildet, das an Glas stark adsorbiert wird (vgl. S. 512). Da $AgOH$ leichter und schneller reduziert wird als die komplexen Silberverbindungen, die in der Lösung vorhanden sind, so wird dadurch eine Reduktion in der Adsorptionsschicht, dort, wo der Spiegel entstehen soll, erzwungen. Die Reduktionsmittel, die man benutzt, wie Aldehyde, Weinsäure, Zucker u. a., sind grenzflächenaktiv. Sie werden an der Wand adsorbiert, kommen dadurch wiederum, wie beabsichtigt, in der Adsorptionsschicht zur Reaktion, und die harzartigen Reaktionsprodukte können als dünne Gelhäute eine gleichförmige Anordnung der Keime bedingen und als Schutzkolloide die K. G. herabsetzen, wie bei den gerade (vgl. S. 1021) betrachteten elektrolytischen Versuchen. Vielfach wird empfohlen, gewisse Salze, wie Kupfer- oder Bleisalze, zur Lösung hinzuzugeben[1]). Es sind immer solche, die unter den Versuchsbedingungen als kolloide Hydroxyde vorhanden sind, die also ebenfalls in gleicher Weise den Vorgang beeinflussen können wie bei der elektrolytischen Abscheidung des Silbers.

In welchem Maße Silberoxyd, Alkali, kleine Elektrolytkonzentrationen, Reduktionsmittel wie Zucker u. dgl. für die Spiegelbildung günstig sind, geht auch aus Versuchen von *Lohnstein*[2]) hervor. Erzeugte er durch Elektrolyse einer elektrolytarmen, zuckerhaltigen Lösung mit Silberelektroden eine kolloide Lösung von Silberoxyd, so entstanden leicht auf dem Glas in der Nähe der Elektroden schöne Spiegel.

Als Beispiel etwas anderer Art sei noch die Bildung von Metallblättern auf Flüssigkeitsoberflächen betrachtet. Läßt man die Kathode als Spitze oder kleine Scheibe gerade in die Oberfläche einer konzentrierten Metallsalzlösung — Lösungen von Zinksulfat, -chlorid u. a., ammoniakalische Lösungen von Kupfersulfat, Silbernitrat u. a. — tauchen, während die Anode als Platte am Boden des Gefäßes der Spitze gegenüberliegt, so beobachtet man meist, daß sich das abgeschiedene Metall nicht von der Spitze aus senkrecht nach unten abscheidet, sondern es breitet sich als feines glänzendes Blatt an der Oberfläche aus[3]). Auch hier muß beim

[1]) Der bei manchen Versilberungsflüssigkeiten nötige Kupferzusatz wurde schon von *Liebig* [Lieb. Ann., Suppl. V, 257 (1867)] angewandt.

[2]) Physik. Zeitschr. **10**, 672 (1909).

[3]) *Mylius* u. *Fromm*, Wied. Ann. **51**, 593 (1894).

Zink, dessen Verhalten näher untersucht worden ist[1]), wie bei der Silberspiegelbildung eine ganze Reihe von Bedingungen erfüllt sein. Kapillaraktive flüssige Stoffe, wie Fette, Öle u. dgl., die an der Oberfläche ausgebreitet sind, müssen anwesend sein, wohl weil sie, das Metall benetzend, es an der Oberfläche schwebend halten, wie bei der Verteilung eines Pulvers zwischen zwei flüssigen Phasen (vgl. S. 215.) Damit dies gelingt, muß die Abscheidung des Metalls feinkristallinisch und von Wasser schlecht benetzbar sein. Dazu trägt anscheinend eine kleine Menge Zinkoxyd bei, das sich bei sauerstoffhaltiger Atmosphäre bildet; bei Abwesenheit von Sauerstoff gelingt die Metallabscheidung an der Oberfläche nicht. Dieses Zinkoxyd ist wohl auch neben dem kapillaraktiven Stoff das Kolloid, das dem Metall das richtige feinkristallinische Gepräge verleiht, indem dadurch Keimbildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit in geeigneter Weise abgestimmt werden. Zu groß darf seine Menge nicht sein, weil sonst das Wachstum überhaupt verhindert wird. Gewisse Fremdstoffe, die die Keimbildungsgeschwindigkeit oder Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflussen, wirken schon in kleiner Menge auf die Erscheinung ein. $H^{\cdot}$-Ion ist in kleiner Konzentration nötig, — vielleicht weil es bei dem positiven Kolloid, wie es das Zinkoxyd ist, peptisierend wirkt —, Ammoniumion verhindert die Blattbildung und läßt große Kristalle senkrecht in die Flüssigkeit hineinwachsen, — vielleicht weil es der Hemmung der Kristallisationsgeschwindigkeit durch das Zinkoxyd begegnet.

Membranen und Oberflächenhäute.

Membranen sind flächenhaft gebildete dünne Gelschichten. Es ist bekannt, welch wichtige Rolle sie im Haushalt des Lebens spielen. Viele kolloidchemische Vorgänge sind unmittelbar an den Membranen erforscht und daher schon früher erörtert worden: Dialyse und Ultrafiltration, *Donnansche* Gleichgewichte u. a. m. Auf die Diffusion gelöster Stoffe durch Membranen soll hier noch näher eingegangen werden, namentlich bei solchen Membranen, die man als halbdurchlässig bezeichnet. Natürliche Membranen dieser Art sind die Plasmamembranen der Zellen. Künstlich stellte sie bekanntlich *M. Traube*[2]) zuerst her, als er nachwies, daß viele amorphe Häutchen, wie sie bei schwer löslichen Ferrozyaniden, Silikaten, Tannaten u. a. entstehen, weitgehend halbdurchlässig sind: sie lassen Wasser hindurch, nicht oder nur viel weniger gelöste Stoffe, wie Zucker, viele Salze u. dgl. Man erhält solche Membranen, wie z. B. die des Ferrozyankupfers,

[1]) *Freundlich* u. *Novikow*, Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 394 (1910).
[2]) Gesammelte Abhandlungen. Berlin 1899. S. 200 u. folg.

wenn Ferrozyankalium auf Kupfersulfatlösung einwirkt, wobei man etwa das Ferrozyankupfer sich in einer Tonzelle abscheiden läßt. Membranen aus Berlinerblau, Ferrozyanblei, Eisen-, Kupfer-, Bleisilikat, Eisen-, Kupfer-, Bleitannat, Peptontannat sind weitere Beispiele.

In ihrem Bau unterscheiden sich diese künstlichen Membranen nicht merklich von den Gelen. *Tinker*[1]), der sie mikroskopisch mit einer Anordnung von möglichst starkem Auflösungsvermögen untersucht hat, gewinnt allerdings den Eindruck, daß die Micellen gröber sind als in den Gelen, mit Durchmessern zwischen 100 und 1000 $\mu\mu$. Aber dies ist nur verständlich, da die Membranen durch eine Wechselwirkung von Elektrolyten entstanden sind; es ist also eine Koagulation eingetreten, mit der man es etwa bei der Sol-Gel-Umwandlung von Gelatinesolen nicht zu tun hat. Die Hauptsache ist aber, daß die festen Micellen wie in den Gelen die disperse Phase bilden, die durch mikronische bis amikronische Flüssigkeitshäutchen getrennt sind.

Da die Membranen fast durchweg als konzentrierte Gele anzusehen sind, so wird die mechanische Beeinflussung der Diffusion stark durch andre Einflüsse verdeckt (vgl. S. 1003). Schon aus den älteren Untersuchungen von *Tammann*[2]) und *Walden*[3]), die vergleichend eine größere Zahl halbdurchlässiger Membranen an einer Reihe von durchdiffundierenden Stoffen geprüft haben, geht hervor, daß es sich nicht um eine reine Siebwirkung handeln kann. Bei einer Siebwirkung hätte man imstande sein müssen, die Membranen in einer bestimmten Reihenfolge bezüglich ihrer Durchlässigkeit zu ordnen. Dies trifft aber keineswegs zu: Eine für eine Mehrzahl von Stoffen besonders undurchlässige Membran kann anderen Stoffen gegenüber durchlässiger sein als eine sonst im allgemeinen durchlässige Membran.

Tinker weist darauf hin, daß sich aus dem wahrscheinlichen Bau der Membranen allein schon folgern läßt, daß die Halbdurchlässigkeit echt gelösten Stoffen gegenüber nicht auf einer rein mechanischen Siebwirkung beruht. Nimmt man an, daß sich drei gleich große Micellen berühren (vgl. Fig. 145 *a*), so beträgt der Radius des Kapillarenzwischenraums x, wie eine geometrische Betrachtung lehrt, etwa $^1/_7$ des Radius der Micellen r. Haben die Micellen der Membranen die oben angegebenen Durchmesser, so ergeben sich für x Werte von 8—80 $\mu\mu$, d. h. die Kapillaren, die bei dieser Micellengröße die kleinstmöglichen sind, sind viel zu weit, als daß sie Moleküle von weniger als 1 $\mu\mu$ Durchmesser siebartig zurückzuhalten vermöchten.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London **92**, A, 357 (1916).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 255 (1892).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 699 (1892).

Nun gibt, wie *Tinker* bemerkt, Fig. 145 *a* keineswegs ein richtiges Bild der Verhältnisse in der Membran. Man muß vielmehr, wie dies auch in früheren Betrachtungen (vgl. S. 915) immer wieder geschehen ist, zwischen der Flüssigkeit unterscheiden, die zu der Adsorptionsschicht gehört, und der eigentlichen intermicellaren Flüssigkeit. Fig. 145 *b* gibt wohl eher ein zutreffendes Bild, in der nur der unschraffierte Teil der eigentlichen intermicellaren Flüssigkeit entspricht. Es hält zurzeit noch schwer (vgl. S. 429), sichere Werte für die Dicke der Adsorptionsschicht anzugeben. Immerhin wird man mit der Annahme kaum sehr fehlgehen, daß bei x-Werten, vielleicht bis zu 10 $\mu\mu$, die Flüssigkeit zwischen den Micellen vollständig als adsorbierte Schicht anzusehen ist, daß also schon bei Micellengrößen, wie den obenerwähnten, intermicellare Flüssigkeit mit den Eigenschaften der freien Flüssigkeit nicht vorhanden zu sein braucht. Dies hat aber zur

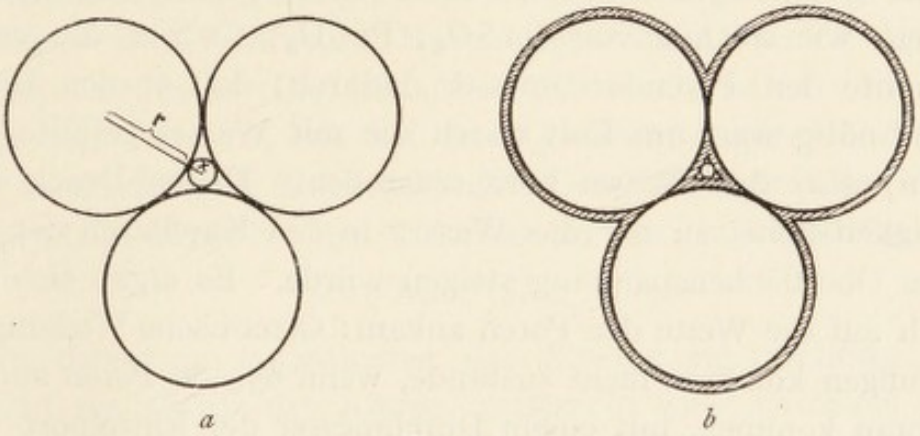


Fig. 145.

Folge, daß es für die Durchlässigkeit wesentlich auf die Adsorption der gelösten Stoffe ankommt. Sind sie negativ adsorbierbar und geht dies so weit, daß die unmittelbar den Micellen anliegende Oberflächenschicht praktisch nur aus dem reinen Dispersionsmittel besteht, so kann diese negative Adsorption die Ursache der Halbdurchlässigkeit werden; ein Gedanke, der zuerst von *Nathansohn*[1]) geäußert, unabhängig auch von *Tinker* erörtert wurde. Solange die kapillaren Zwischenräume so fein sind, daß so gut wie keine intermicellare Flüssigkeit vorhanden ist, sondern nur adsorbiertes Wasser, geht der gelöste Stoff nicht hindurch. Es sind in der Tat die Membranen gerade für Salze, dann für Zucker u. dgl. halbdurchlässig, von denen eine negative Adsorption bekannt ist (vgl. S. 946). Je weiter die kapillaren Zwischenräume werden, je größer damit die intermicellaren Flüssigkeitskanäle, um so weniger halbdurchlässig werden die Membranen. In der Tat geht nach *Tinker* die Feinporigkeit verschiedener

[1]) Jahrb. f. wiss. Botanik **40**, 431 (1904).

Membranen ihrer Halbdurchlässigkeit parallel, obwohl eben, was zunächst wunderlich erscheinen möchte, die Poren an sich zu weit sind, als daß sie eine unmittelbare Siebwirkung ausüben könnten. So fand *Tinker* die feinsten Micellen und demgemäß auch feinsten Poren bei Ferrozyankupfer- und Ferrozyaneisenmembranen, gröbere bei den Membranen der Schwermetallsilikate und -tannate, die gröbsten bei Peptontannatmembranen, und in der gleichen Folge ordnen sich diese Membranen nach *M. Traube* bezüglich ihrer Halbdurchlässigkeit.

Mit dieser Auffassung läßt sich gut eine von *Bartell*[1]) gefundene Tatsache in Einklang setzen: Membranen, wie etwa solche aus unglasiertem Porzellan, die man als völlig durchlässig kennt, werden merklich halbdurchlässig, geben also einen osmotischen Druck z. B. gegen Zuckerlösungen, wenn sie sehr feinporig sind, oder wenn man die gröberen Poren einer grobporigen Membran durch Verstopfen mit geeigneten Niederschlägen, wie solchen von $BaSO_4$, $PbCO_3$, CuS u. a., verkleinert. Er bestimmte den Porendurchmesser dadurch, daß er den Druck feststellte, der nötig war, um Luft durch die mit Wasser gefüllte Membran zu pressen, also das Wasser herauszustoßen. Dieser Druck ist gleich der Flüssigkeitshöhe, zu der das Wasser in den Kapillaren der Membran infolge der Oberflächenspannung steigen würde. Es ergab sich nun, daß es wirklich auf die Weite der Poren ankam: Osmotische Wirkungen gegen Zuckerlösungen kommen nicht zustande, wenn 65—80 Poren auf den qcm der Membran kommen, mit einem Durchmesser der Einzelpore von mehr als 0,9 μ; darunter treten sie auf ziemlich unabhängig von der Art des Niederschlages, der die Poren füllt.

Was die Halbdurchlässigkeit der Plasmamembranen der Zellen gegen Salze, Zucker usw. betrifft, so ist sie keineswegs so eindeutig gegeben, daß man sagen könnte, unter allen Umständen geht nur Wasser hindurch, nicht die genannten Stoffe. Dies ist der Fall, wenn außen reines Wasser ist oder eine nicht zu konzentrierte Lösung. Ist außen eine konzentrierte Lösung, so tritt Salz bzw. Zucker hindurch. Man erkennt dies daran, daß die Zellen in der Lösung zwar plasmolysieren, daß aber, je länger die Zeit währt, während der sie sich in der Lösung befinden, eine um so höhere Außenkonzentration an Salz nötig ist, um einen bestimmten Grad von Plasmolyse zu erreichen. So mußte *Troendle*[2]), wollte er den gleichen Plasmolysegrad erzielen, bei Versuchen an Wurzelzellen von Lupinus albus die Außenkonzentration an KCl von 0,437 Mol auf 2,488 Mol steigern,

[1]) Journ. Phys. Chem. **16**, 318 (1912).
[2]) Arch. d. scienc. phys. et natur. (4), **45**, 38, 117 (1918).

wenn die Zellen statt 2 Minuten 40 Minuten lang in der Lösung blieben. Es ist dies so zu deuten, daß Salz in die Zellen eindringt, und daß man demgemäß die Konzentration außen erhöhen muß, wenn Flüssigkeit von innen nach außen treten soll[1]).

Aus der Geschwindigkeit, mit der man die Außenkonzentration steigern muß, kann man auf die Geschwindigkeit, mit der das Salz eindringt, schließen. Sie bleibt anfangs konstant, nimmt später ab. Die Konzentrationsdifferenz zwischen außen und innen erweist sich als nicht maßgebend. *Troendle* folgert mit Recht daraus, daß man es nicht mit einer Diffusionswirkung zu tun hat und nimmt an deren Stelle biologische Veränderungen des Protoplasmas an. Meiner Meinung nach sollte man erst prüfen, ob man es nicht mit einer Osmose infolge von Quellungsvorgängen zu tun habe, wie sie auf S. 960 erörtert wurde; bei ihr wäre also ein Zusammenhang mit der Quellungsgeschwindigkeit zu erwarten und es brauchten gleichfalls keine einfachen Beziehungen zur Differenz der Konzentrationen zu bestehen. Der Gedanke liegt um so näher, als bei diesen Versuchen von *Troendle*, wie bei den Quellungsvorgängen, die lyotrope Folge der Ionen deutlich hervortritt. Die Geschwindigkeit des eindringenden Salzes steigt stark bei den Chloriden in der Kationenfolge

$$Li < Na < K < Rb;$$

das Li-Ion dringt am langsamsten, das Rb-Ion am raschesten ein. Dies widerspricht der Größe der Atome, entspricht aber durchaus ihrer Verwandtschaft zum Wasser, die beim Li am größten, beim Rb am kleinsten ist. Ganz im Einklang steht die Folge der Anionen, die bei den Na-Salzen

$$SO_4 < Cl < NO_3 < Br, J$$

lautet. Aus der Richtung der Osmose wäre zu schließen, daß die Kolloide, auf deren Quellung es ankommt, in der Salzlösung langsamer quellen als in der Zellflüssigkeit.

Jedenfalls ändern sich bei derartigen Versuchen mit der Quellung der Kolloide in diesen Salzlösungen die Quellungsbedingungen und die Quellungsgeschwindigkeit der betreffenden Kolloide. Daher kommt es, daß, wenn man bei diesen Messungen die Konzentration der Außenflüssigkeit nicht erhöht, sondern die Zellen in der gleichen Lösung beläßt, die anfangs auftretende Plasmolyse immer mehr zurückgeht, bis sie schließlich auf-

[1]) Das Eindringen der Elektrolyte in das Zellinnere folgt auch aus Versuchen von *v. Moellendorff* [Kolloidzeitschr. **23**, 158 (1918)]: Ein saurer Farbstoff (Trypanblau), der in die Leber- und Vornierenzellen von Kaulquappen eingedrungen war, ließ sich in den Zellen koagulieren, indem man Salzlösungen einwirken ließ; es machte sich die Wertigkeit der Kationen geltend.

hört[1]). Der Endzustand besteht aber nicht darin, daß außen und innen gleiche Konzentration herrscht. Dies beruht wohl darauf, daß sich infolge der Quellung die Durchlässigkeitsbedingungen der Plasmamembran geändert haben. Andererseits können bei den Salzen *Donnansche* Membrangleichgewichte mitspielen. Das Zellinnere ist ja fraglos reich an Kolloidelektrolyten[2]).

Für eine große Anzahl von gelösten Stoffen wie den Alkoholen, Urethanen u. a. m. sind die Plasmahäute durchlässig. Zwischen dieser Durchlässigkeit und der Löslichkeit der genannten Stoffe in Fetten und fettähnlichen Stoffen besteht ein deutlicher Parallelismus. Diese Tatsache führte zu der bekannten Lipoidtheorie von *Overton*[3]) und *H. H. Meyer*[4]), nach der die Plasmahaut wesentlich aus Lipoiden bestehen soll; der Umstand, daß sie dann solche Stoffe wie Alkohole, Urethane usw. bevorzugt löst, würde die Durchlässigkeit für diese Stoffe zu erklären vermögen. Als später eine Reihe gleich zu erörternder Tatsachen die Lipoidtheorie in dieser Form unhaltbar machten, nahm man bisweilen an[5]), die Plasmahaut sei mosaikartig aus Eiweiß- und Lipoidmicellen zusammengesetzt und suchte so die gleichzeitige Durchlässigkeit für Wasser wie für fettlösliche Stoffe zu deuten. Diese Auffassung erscheint aber nicht notwendig. *J. Traube*[6]) wies darauf hin, daß die Lipoidlöslichkeit weitgehend der

---

[1]) *Fitting*, Jahrb. f. wiss. Botanik **56**, 1 (1915).

[2]) Daß es nicht auf elektrosmotische Wirkungen dabei ankommt, scheint daraus hervorzugehen, daß nach *Collander* [Pflüg. Arch. **185**, 224 (1920)] die elektrokinetisch so wirksamen, hochwertigen Ionen auf die Plasmolyse ohne Einfluß sind.

[3]) Vierteljahrsschr. d. Naturforsch. Ges. in Zürich **40**, 1 (1895); **44**, 88 (1899).

[4]) Arch. f. exper. Pathol. **42**, 109 (1899).

[5]) *Nathansohn*, Jahrb. f. wiss. Botanik **39**, 638 u. folg. (1904); siehe auch *Czapek*, Internat. Zeitschr. f. phys.-chem. Biol. **1**, 108 (1914).

[6]) Pflüg. Archiv **105**, 54 (1904); Ber. d. deutsch. physik. Ges. **6**, 326 (1904). Es ist seitdem eine große Zahl biochemischer Vorgänge bekannt geworden, bei denen sich die *Traubesche* Regel als gültig erwiesen hat. So tritt die Exosmose vieler Zellbestandteile aus Zellen erst ein, wenn die Oberflächenspannung der wäßrigen Fremdstofflösung, in der sich die Zellen befinden, einen bestimmten kleinen Wert erreicht hat [*Fühner* u. *Neubauer*, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. **56**, 333 (1907); *Czapek*, Über eine Methode zur direkten Bestimmung der Oberflächenspannung der Plasmahaut von Pflanzenzellen. Jena 1911; *Kisch*, Biochem. Zeitschr. **40**, 152 (1912); dagegen *Vernon*, Biochem. Zeitschr. **51**, 1 (1913)]. Im Grunde kommt es wohl auf die Veränderung der Grenzflächenspannung an, die in diesen Fällen der der Oberflächenspannung parallel geht. Da dieser charakteristische Wert der Grenz-

seiner Regel gehorchenden Adsorbierbarkeit symbat ist, und in der Tat müßten ja Stoffe entsprechend ihrer Adsorbierbarkeit durch eine Membran durchtreten, wenn z. B., wie in den oben (S. 1027) betrachteten Fällen, keine intermicellare Flüssigkeit vorhanden ist und der adsorbierte gelöste Stoff Wassermoleküle aus den Adsorptionshüllen verdrängt. Daß Adsorbierbarkeit und Lipoidlöslichkeit einander parallel gehen, ist nicht verwunderlich: Die Adsorbierbarkeit in wäßriger Lösung ist ein Ausdruck für eine merkliche Hydrophobie, und die hydrophoben Stoffe sind auch oft ausgesprochen fettlöslich.

Die Tatsachen, die so entschieden der Lipoidtheorie widersprechen, sind die Beobachtungen *Ruhlands*[1]) über die Aufnahme von Farbstoffen durch Pflanzenzellen. Er fand, daß diese der Fähigkeit der Farbstoffe, in Gelatinegelen zu diffundieren, symbat ist; die Farbstoffe, die echt gelöst sind, diffundieren rasch und dringen auch schnell in die Pflanzen ein, während Farbstoffe, deren Lösungen zunehmend kolloider sind, auch zunehmend langsamer diffundieren und eindringen. Dies erweckt durchaus den Anschein, als ob es hier wirklich auf eine mechanische Siebwirkung, wie bei der Ultrafiltration, ankäme, und eine solche Wirkung ist hier nicht ausgeschlossen, weil ja die Micellen der Farbstofflösungen sehr wohl mit ihren Durchmessern an die Durchmesser der submikronischen Membranporen heranreichen können. Man hat ja wohl Grund anzunehmen, daß die Micellen und damit auch die Poren dieser Plasmamembranen kleiner sind als die der oben (S. 1025) erwähnten künstlichen halbdurchlässigen Membranen. Auch in dem Fall, daß die Poren so fein sind, daß die sie ausfüllende Flüssigkeit wesentlich als adsorbiert anzusehen ist, wird der Durchtritt kleinerer Farbstoffmoleküle — vorausgesetzt, daß sie nur positiv

---

flächenspannung bei kapillaraktiven Stoffen bei entsprechend kleineren Konzentrationen erreicht wird, so gilt für diese die *Traubesche* Regel. Daß die narkotische Wirkung ihr gehorcht, leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß die Alkohole, Urethane u. a., deren Fähigkeit, durch die Membran zu treten, die Lipoidtheorie ins Leben rief, ausgesprochen narkotisch wirkende Stoffe sind [siehe auch *J. Loeb*, Biochem. Zeitschr. **23**, 93 (1909); *Fühner*, Zeitschr. f. Biologie **57**, 465 (1912); Frau *Nothmann-Zuckerkandl*, Biochem. Zeitschr. **45**, 412 (1916); *Veszi*, Pflüg. Arch. **170**, 313 (1918) u. a.].

Übrigens ordnen sich die Konzentrationen der primären Alkohole, bei denen zuerst eine Geruchs- bzw. Geschmacksempfindung eintritt, nach der *Traubeschen* Regel [*Hallenberg*, Skand. Arch. f. Physiol. **31**, 75 (1914)].

[1]) Jahrb. f. wiss. Botanik **46**, 1 (1908); **51**, 376 (1912); Ber. d. deutsch. bot. Ges. **26** a, 772 (1908); ferner auch *Höber* u. Frl. *Kempner*, Biochem. Zeitschr. **11**, 105 (1908); *Höber*, ebendort **20**, 56 (1909); *Höber* u. *Nast*, ebendort **50**, 418 (1913); *Höber*, ebendort **67**, 420 (1914).

und nicht ausgesprochen negativ adsorbiert werden — erleichtert sein. Aus diesen Versuchen ergab sich also einmal eine Reihe von Farbstoffen, wie Methylengrün, Thionin, Malachitgrün, Methylgrün, Azophosphin G.O. und Neublau R, die, weil gut diffundierend, auch in die Zellen rasch eindringen, obwohl sie lipoidunlöslich sind, d. h. sich z. B. in Olivenöl oder in einer Lösung von Cholesterin in Terpentinöl schwach lösen. Umgekehrt sind einige nicht eindringende, nicht diffundierende Farbstoffe, wie Nachtblau, Viktoriablau B und R, Baselerblau, in Lösungen von Cholesterin in Benzol, bzw. von Cholesterin in Terpentinöl gut löslich. Sie dringen also trotz ihrer Lipoidlöslichkeit nicht ein. Dies Verhalten spricht meines Erachtens eindeutig gegen die Lipoidtheorie.

Zu ganz entsprechenden Ergebnissen gelangte *Schulemann*[1]) bei der vitalen Färbung von Tieren durch saure Farbstoffe. Je kleiner die Farbstoffmoleküle, je leichter dialysierend, um so rascher werden die tierischen Gewebe durchtränkt, um so rascher auch der Farbstoff vom Tier wieder ausgeschieden; je größer die Farbstoffmolkeüle, je langsamer dialysierend, um so geringer ist die aufgenommene Farbstoffmenge, um so langsamer werden sie ausgeschieden. Farbstoffe, deren Lösungen kolloid sind, diffundieren nicht, sondern bleiben am Ort, wo sie eingeführt wurden, liegen.

Die Durchlässigkeit der Membranen ist aber nur der eine Umstand, der für die vitale Färbung wichtig ist. *Bethe*[2]) betont, daß er allein nicht maßgebend sein kann, weil sonst nicht zu verstehen wäre, daß viele leicht diffundierende saure Farbstoffe nicht färben, während leicht diffundierende basische es tun. Es kommt seiner Meinung nach auf den weiteren Umstand an, ob die Zellen den Farbstoff speichern, d. h. wohl wesentlich adsorbieren oder nicht. Nur wenn der Farbstoff in den Zellen irgendwie gebunden wird, kommt die Fähigkeit, in die Membranen zu treten, zur Geltung und läßt sich nachweisen. Entsprechend der allgemeinen Regel (vgl. S. 283) konnte *Bethe* zeigen, daß Zellen, die im Innern schwach sauer reagieren, basische Farbstoffe speichern und sich mit ihnen vital färben, während sich solche, die schwach basisch reagieren, sauren Farbstoffen gegenüber entsprechend verhalten.

Für das Durchtreten gelöster Stoffe durch Membranen sei noch ein anderes Beispiel erörtert, das vielleicht für die meist vorkommenden Membranen wenig in Frage kommt, weil sie zu dünn sind, das aber grundsätzlich

---

[1]) Biochem. Zeitschr. **80**, 1 (1917).

[2]) Wien. med. Wochenschr. 1916, Nr. 14; ferner *K. Rohde*, Pflüg. Archiv **168**, 411 (1917).

wichtig ist[1]). Das Beispiel bezieht sich allerdings auf eine flüssige Trennungsschicht, die Übertragung auf gelartig feste erscheint aber durchaus statthaft. Überschichtet man ein mit Methylenblau gefärbtes Gelatinegel mit einer dünnen Lage Chloroform, das Chloroform mit Wasser, so dringt der Farbstoff nicht zum Wasser hindurch, da er in Chloroform unlöslich ist. Ersetzt man das Chloroform durch eine Lösung von Walrat in Chloroform, so wandert das Methylenblau verhältnismäßig schnell zum Wasser hindurch, da die im Chloroform enthaltenen Walratmicellen[2]) Farbstoffe adsorbieren und sie zum Teil ans Wasser wieder abgeben; die Lösung von Walrat in Chloroform erscheint dabei nur schwach blau gefärbt. Wenn man statt der Walratlösung eine Walratmilch (vgl. S. 902) nimmt, die stark Methylenblau adsorbiert, so wird die Zwischenschicht tiefblau, das Wasser färbt sich dagegen weit langsamer als im vorigen Fall. Es liegt dies daran, daß eben wegen der starken Adsorption der Farbstoff reichlich in der Zwischenschicht zurückgehalten wird; infolgedessen müßte er viel schneller und reichlicher, als es wirklich der Fall ist, aus dem Gelatinegel nachgeliefert werden, wollte man eine rasche Färbung des Wassers erzielen. Eine starke Adsorption in der Zwischenschicht ist also unter Umständen nicht unbedingt am vorteilhaftesten für ein rasches Durchdringen des diffundierenden Stoffes.

Mehrfach (vgl. S. 736) wurde darauf hingewiesen, wie sich auf der Oberfläche kolloider Lösungen feste Gelhäutchen abscheiden können, so bei den Solen der Eiweißstoffe[3]), des Peptons[4]), mancher Farbstoffe[5]), schutzkolloidhaltiger Metallsole nach *Paal*[6]), u. a. m. Das Häutchen, das sich auf gekochter Milch bildet, ist ein alltägliches Beispiel für diese Erscheinung. Die zeitlich erste Stufe dieses Vorganges ist sicher eine Adsorption an der Oberfläche. Diese genügt nicht, um alle Eigenschaften der Häutchen zu erklären, so ihre Festigkeit und Unlöslichkeit im Dispersionsmittel, aus dem sie entstanden sind. Man muß einmal annehmen, daß die dicht an der Oberfläche gepackten Micellen koagulieren, und beim Eiweiß und verwandten Stoffen werden sie chemisch verändert, denaturiert.

---

[1]) *S. Loewe*, Biochem. Zeitschr. **42**, 181 (1912); *Freundlich* u. *Gann*, Internat. Zeitschr. f. phys.-chem. Biologie **2**, 14 u. folg. (1915).

[2]) Man hat allen Grund anzunehmen, die geringe Aufnahme von Farbstoff in der Walratlösung beruhe darauf, daß sich infolge einer Verunreinigung des Walrats eine kleine Menge von Micellen bildet (vgl. S. 901).

[3]) Siehe *Ramsden*, loc. cit., S. 736.

[4]) Siehe *Metcalf*, loc. cit., S. 737.

[5]) Siehe *O. Rohde*, loc. cit., S. 385.

[6]) Siehe *Plogmeier*, Verh. d. deutsch. physik. Ges. **11**, 393 u. folg. (1909).

Zu der erhöhten Konzentration in der Oberfläche und damit zur Bildung solcher Häutchen kann man sowohl von niedrigen wie von hohen Konzentrationen aus gelangen: Sie entstehen einmal in Solen, in denen die Micellen ursprünglich ganz gleichmäßig verteilt waren. Dann kann man sie auch in der Weise erzeugen, daß man z. B. eine kleine Menge einer konzentrierten Lösung auf Wasser auftropft, wie dies namentlich bei Peptonlösungen untersucht worden ist; infolge der geringeren Oberflächenspannung breitet sich die Lösung auf der Wasserfläche aus (vgl. S. 131) und kann unter Umständen rasch zu einem Häutchen erstarren. Die so in die Oberfläche gebrachte Menge kann größer sein, als sie zum Aufbau der Häutchen erforderlich ist; dann diffundiert nachträglich Pepton aus dem Häutchen ins Wasser hinein.

Die Festigkeit solcher Häutchen, die sogenannte Oberflächenfestigkeit, ist die Eigenschaft, die gut zu verfolgen ist. Man läßt zu diesem Ende eine Glasscheibe in der Fläche der Oberflächenschicht schwingen. Ist die Oberfläche von dem Innern nicht merklich verschieden, so wird die Scheibe beim Schwingen in der Oberfläche ebenso stark gebremst wie im Innern. Ist eine Haut von einer gewissen Festigkeit vorhanden, so muß man den Torsionsknopf, an dem die Scheibe durch einen feinen Draht befestigt ist, um einen gewissen Winkel drehen, bis die Scheibe überhaupt folgt. Dieser Winkel φ ist ein Maß für die Festigkeit des Häutchens. *Schütt*[1]) hat zuerst in dieser Weise Messungen ausgeführt, nachdem schon *Plateau*[2]) beobachtet hatte, daß in manchen Flüssigkeiten, namentlich kolloiden Lösungen, eine schwingende Magnetnadel in der Oberfläche stärker gebremst wird als im Innern. Aus den Schwingungen eines solchen nadelförmigen Körpers lassen sich keine eindeutigen Schlüsse ziehen, denn jede Verunreinigung der Oberfläche mit einem kapillaraktiven Stoff, nicht nur ein festes Häutchen, muß eine solche bremsende Wirkung ausüben. Beim Schwingen der Nadel wird der kapillaraktive Stoff vor der Nadel zusammengedrängt, hinter ihr bleibt eine reine Oberfläche mit größerer Oberflächenspannung zurück. Die Flüssigkeit bewegt sich daher von Orten niedrigerer Oberflächenspannung zu solchen höherer, also um die Spitze der Nadel herum in einer Richtung, die ihrer Bewegungsrichtung entgegengesetzt ist, sie also bremst. Eine schwingende Scheibe führt dagegen zu einwandfreien Ergebnissen.

Es sind kolloide Lösungen, wie die der Eiweißstoffe, und halbkolloide, wie die der Peptone, der Farbstoffe usw., die solche Häutchen geben. Wenn

[1]) Ann. d. Physik (4), **13**, 712 (1904).

[2]) Statique des liquides **2**, S. 261 u. folg. Paris 1873.

sie in wahren Lösungen entstehen, so ist es wahrscheinlich, daß sie sich aus Stoffen zusammensetzen, die sich in kolloider Verteilung aus den echt gelösten Stoffen gebildet haben. So erhielt *G. Nagel*[1]) Häutchen auf einer konzentrierten Lösung von Kobaltchlorid; hier ließ sich eindeutig nachweisen, daß sie aus einem basischen Kobaltkarbonat bestanden, das seine Anwesenheit der Einwirkung kleiner, als Verunreinigung vorhandener Mengen von Ammonkarbonat verdankte. Der Sauerstoff ist für das Entstehen der Häutchen auf Eiweiß-, Pepton-, Farbstofflösungen usw. bedeutungslos; nur beim Quecksilber beruht eine bisweilen auftretende Oberflächenfestigkeit auf einer Oxydation[2]). Ein Verdampfen der Flüssigkeit beschleunigt die Häutchenbildung, ist aber nicht ihre Ursache; sie geht auch im völlig mit Dampf gesättigten Raume vor sich.

O. Rohde[3]) hat an Farbstofflösungen den zeitlichen Verlauf der Festigkeitszunahme verfolgt. Die Oberfläche einer konzentrierten Fuchsinlösung z. B. ist zunächst leicht beweglich. Ein Korkstückchen auf der Oberfläche folgt jedem Anstoß. Eine Scheibe wird genau so stark gebremst wie im Innern der Flüssigkeit. Schon im Laufe der ersten Stunde veränderte die Oberfläche ihr Aussehen. Statt glänzend zu reflektieren, wurde sie matter, grauer und bekam schließlich einen Stich ins Grüne; ein Korkstückchen folgte nicht mehr jedem Zwange, und mit einer schwingenden Scheibe ließ sich in der eben beschriebenen Weise eine bestimmte Festigkeit messen. In der Fig. 146 sind als Abszissen die Zeiten t in Stunden, als Ordinaten die Winkel φ aufgetragen, die ein Maß für die Festigkeit des Häutchens sind. Diese Kurven haben einen ausgesprochen autokatalytischen Verlauf. Da man diesen sowohl bei der Koagulation wie bei der Vergröberung koagulierter Teilchen findet (vgl. S. 623), so ist es nur wahrscheinlich, daß auch hier die Koagulation bzw. Vergröberung die Ursache dieses zeitlichen Verlaufs ist, während die eigentliche Adsorption verhältnismäßig schnell erfolgt[4]) (vgl. aber S. 736). Damit ist nicht gesagt, daß dieser Verlauf gerade der Koagulation bzw. Vergröberung selbst eigentümlich ist. Er kann auch durch einen Nebenumstand hervorgerufen sein (vgl. S. 600). Mit dieser Auffassung steht im Einklang, daß die Elektrolyte ihrem koagulierenden Einfluß gemäß die Häutchenbildung bei Farbstofflösungen und Metallsolen stark beschleunigen, und zwar machte sich

[1]) Ann. d. Physik (4), **29**, 1041 u. folg. (1909).

[2]) Siehe *Schütt*, loc. cit., S. 1034.

[3]) Loc. cit., S. 385.

[4]) Dafür spricht die Tatsache, daß die Bewegung von Kampferteilchen auf Wasser durch Äthylgrün sofort gestoppt wird [*Liesegang*, Kolloidzeitschr. **3**, 228 (1908)].

wiederum bei einem negativen Palladiumsol die Wertigkeit der Kationen bemerkbar[1]).

Man sieht ferner aus Fig. 146, daß der Endzustand, dem jede Lösung zustrebt, von der Konzentration abhängig ist. Betrachtet man die im Gleichgewicht erreichte Festigkeit als ein Maß der an der Oberfläche adsorbierten Menge, was in erster Annäherung zulässig sein wird, so ergibt sich, daß die adsorbierte Menge in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration in der Lösung der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme gehorcht[2]).

Parallel mit der Festigkeitszunahme der Häutchen geht die Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Oberfläche, wenn die als feste

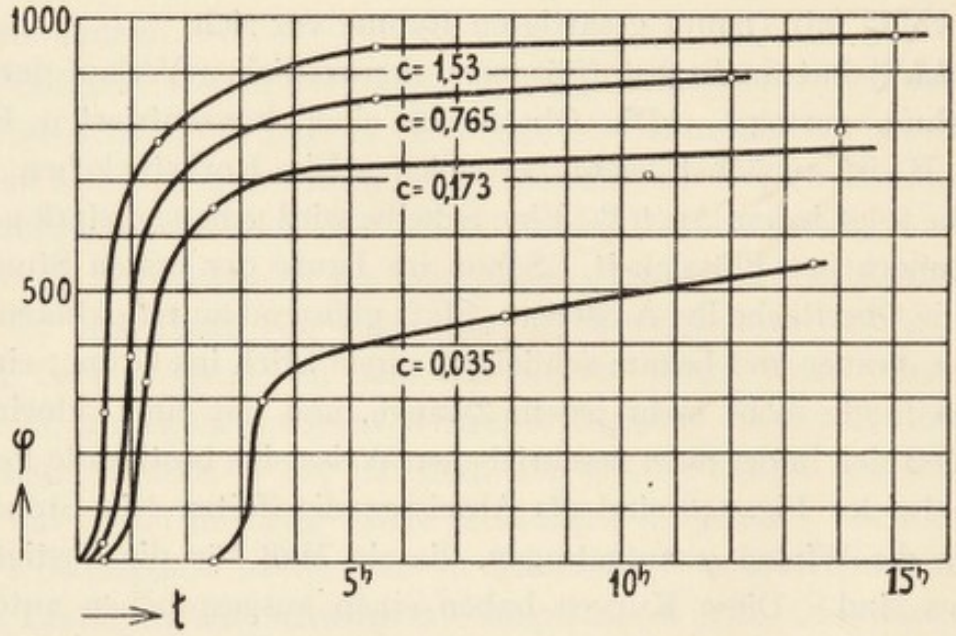


Fig. 146. Geschwindigkeit der Häutchenbildung auf der Oberfläche von Fuchsinlösungen.

Häutchen sich abscheidenden festen Stoffe als solche lichtelektrisch empfindlich sind. Im Gegensatz zu *O. Rohde* fand *Plogmeier*[3]), daß die lichtelektrische Empfindlichkeit der Häutchenbildung nicht streng symbat ist. Daher mag es rühren, daß die Ergebnisse *Plogmeiers*, der die Oberflächen nur bezüglich ihres lichtelektrischen Verhaltens untersucht hat, von denen *Rohdes* abweichen, so bezüglich der Abhängigkeit des Endzustandes von der Farbstoffkonzentration und der Art des zeitlichen Verlaufs. Es kommt noch hinzu, daß die Farbstoffe vielfach nicht sehr rein sind, und es daher nicht feststeht, wieweit die beiden Forscher dieselben Stoffe in Händen gehabt haben. Mit dieser Adsorptionstheorie der

[1]) *Plogmeier*, loc. cit., S. 1033.
[2]) Siehe Kapillarchemie. 1. Aufl. 1909. S. 79—80.
[3]) Verh. d. deutsch. physik. Ges. **11**, 382 (1909).

festen Häutchen stimmt überein, daß sich solche Häutchen nur in wäßrigen Farbstofflösungen bilden, in denen die Farbstoffe, kolloid gelöst, die Oberflächenspannung herabsetzen und demnach adsorbiert werden. In alkoholischen Lösungen, in denen dies nicht der Fall ist, beobachtet man keine Häutchenbildung[1]).

Metcalf[2]) hat namentlich Peptonhäutchen auf Wasseroberflächen untersucht, die auf dem oben angegebenen Wege hergestellt waren: Er ließ einige Tropfen einer Peptonlösung sich auf einer Wasseroberfläche ausbreiten. Die Festigkeit solcher Häutchen geht im Laufe der Zeit durch ein Minimum, was sich daraus erklärt, daß neben dem allmählichen Festerwerden die Diffusion des Peptons von der Oberfläche in die Lösung hinein ein Vorgang ist, der die an der Oberfläche angesammelten Stoffmengen herabsetzt, die Festigkeit des Häutchens also vermindert.

Die Häutchenbildung auf Oberflächen und Grenzflächen spielt fraglos bei den Lebenserscheinungen eine hervorragende Rolle, namentlich bei der Zellteilung und dem Wachstum. Man hat diese Vorgänge bisher nicht derartig in ihre Einzelstufen zerlegt, daß man nicht noch der Gefahr ausgesetzt bleibt, sich durch eine oberflächliche Ähnlichkeit täuschen zu lassen. Immerhin scheint es bemerkenswert, daß, gleichwie bei der Koagulation der Vergröberung, der Häutchenbildung, der zeitliche Verlauf autokatalytisch ist, dies auch in starkem Maße nach *Wo. Ostwald*[3]), *Brailsford Robertson*[4]) u. a. für viele Wachstumsvorgänge zutrifft.

Vorgänge, bei denen es sowohl auf die Häutchenbildung wie auf die Halbdurchlässigkeit der entstehenden Membranen ankommt, sind die sogenannten künstlichen Pflanzenvegetationen im Reagenzglas, die nicht nur wegen ihrer äußeren Ähnlichkeit mit lebenden Gebilden beachtenswert sind, sondern die man auch bei verschiedenen Naturvorgängen zu berücksichtigen hat.

M. Traube[5]) gehört zu den ersten, der sie, gelegentlich seiner Untersuchungen über halbdurchlässige Membranen, beschrieben hat; *Quincke*[6]),

---

[1]) *O. Rohde*, loc. cit., S. 385.

[2]) Loc. cit., S. 737.

[3]) Vorträge und Aufsätze über Entwicklungsmechanik der Organismen, Heft V, 1908.

[4]) Arch. f. Entwicklungsmechanik **25**, 581 (1908); **26**, 106 (1908); siehe auch *Backman* u. *Runnström*, Pflüg. Archiv **144**, 287 (1912).

[5]) Gesammelte Abhandl. Berlin 1899. S. 200 u. folg.; vor allem S. 275 bis 276.

[6]) U. a. Ann. d. Physik (4) **7**, 640 (1902); **11**, 449 (1903).

Leduc[1]), *Lüppo-Cramer*[2]), *Liesegang*[3]), *B. Moore*[4]) u. a. haben sich dann später von verschiedenen Standpunkten aus mit ihnen befaßt.

Die Erscheinung besteht im folgenden: Legt man z. B. einen Kristall von Manganchlorür auf den Boden eines Gefäßes, das mit einer Wasserglaslösung geeigneter Konzentration gefüllt ist, so wachsen aus dem Kristall fadenartige Schläuche nach oben; sie strahlen seitlich Äste aus, die sich wiederum in feine Zweige zergabeln, so daß schließlich ein pflanzen- oder moosartiges Gebilde das Reagenzglas erfüllt. Der Kristall löst sich auf, das gelöste $MnCl_2$ reagiert mit dem Silikat, und so bildet sich dicht um den Kristall herum eine Haut von Mangansilikat. Diese ist, wie das schon von anderen Schwermetallsilikaten oben erwähnt wurde (vgl. S. 1025), halbdurchlässig; Wasser tritt hindurch, nicht aber das Natriumsilikat. Die Membran umhüllt daher zellenartig die den Kristall umgebende $MnCl_2$-Lösung. Sie wird durch das eindringende Wasser so lange gespannt, bis an einer besonders nachgiebigen Stelle ein Strahl der Mangansalzlösung aus dem Innern der Zelle in die Silikatlösung gespritzt wird. Dieser Strahl umhüllt sich rasch mit einer Haut von Mangansilikat, und das Spiel wiederholt sich an ihm von neuem. Die Wachstumsrichtung nach oben ist dadurch bedingt, daß die Haut immer oben am dünnsten ist, dort also am ersten nachgibt. Die dünnste Stelle befindet sich deshalb oben, weil sich in der Flüssigkeit die spezifisch leichteste, also verdünnteste Lösung oben sammelt. Die Eigenschaften der anwesenden Ionen machen sich in mannigfacher Weise bemerkbar, namentlich deshalb, weil von ihnen die Eigenschaften der Gelhaut abhängen; so ist bei Verwendung von Manganosulfat die Vegetation weit weniger reich entwickelt, wohl weil die Gelhülle viel starrer und undurchlässiger ist. Es ist wahrscheinlich, daß die Bildung der sogenannten Moosachate auf solchen künstlichen Pflanzenvegetationen beruht, und zwar erhält man recht ähnliche Bildungsformen, wenn man Wasserglaslösung auf einen Eisenvitriolkristall einwirken läßt. Schon 1858 hat *Gergens*[5]) diese Erklärung gegeben und die Erscheinung im Reagenzglase wiederholt, und *Liesegang*[6]) hat sie unabhängig erneuert.

---

[1]) Compt. rend. **144**, 39 (1907); ferner: Die synthetische Biologie. Übersetzt von *Gradenwitz*. Halle 1914.

[2]) Kolloidzeitschr. **9**, 116 (1911).

[3]) Geolog. Rundschau **5**, 241 (1914); Kolloidzeitschr. **9**, 298 (1911); **15**, 18 (1914); Die Achate. Dresden u. Leipzig 1915. S. 55 u. folg.

[4]) *B. Moore* u. *W. G. Evans*, Proc. Roy. Soc. London **89**, B, 17 (1914); *B. Moore*, ebendort **89**, B, 27 (1914).

[5]) Neues Jahrb. f. Mineralogie 1858, S. 801.

[6]) Loc. cit. unter [3]).

Auch periodisch chemische Vorgänge ganz anderer Art sind mit dem Auftreten und Verschwinden von Häutchen auf Oberflächen verknüpft. So nimmt nach den Untersuchungen *Bredigs* und seiner Mitarbeiter[1]) bei geeigneter OH'-Ionenkonzentration die Zersetzung des H_2O_2 an einer Quecksilberoberfläche periodischen Charakter an, und zwar kommt es dabei auf die immer erneute Bildung eines goldgelben, das Quecksilber überziehenden Häutchens an, das wahrscheinlich aus einem Merkurosalz des H_2O_2, einem Merkuroperoxydat, besteht[2]).

Färben, Gerben und verwandte Vorgänge.

Im Laufe dieser Darstellung ist auf die starke Adsorption der Farbstoffe durch mannigfaltige Adsorbentien immer wieder Bezug genommen worden, und sie konnte als Beispiel für verschiedene Gesetzmäßigkeiten angeführt werden. Hier soll noch etwas näher auf das technische Färben und auf die Aufnahme der Farbstoffe durch Eiweißstoffe u. dgl. eingegangen werden.

Es ist nur eine Frage der Zeit, daß die Anschauung durchweg anerkannt wird: Es gibt keine allgemeine Theorie des Färbens, sondern bei jedem Färbevorgang überlagern sich mehrere Vorgänge, die je nach der Art der Faser und der Farbstofflösung verschieden sein können[3]). Sehr allgemein wird man annehmen dürfen, daß die zeitlich erste Stufe jedes Färbevorgangs eine Adsorption des Farbstoffes ist, aber nur selten wird die Faser allein infolge dieser Adsorption echt gefärbt sein. Aber auch dann reichen vielfach kolloidchemische Vorgänge zur Erklärung aus.

Weitgehend aufgeklärt ist namentlich durch neuere Untersuchungen von *Haller*[4]) das Färben der Baumwolle. Daß sich diese bezüglich ihrer färberischen Eigenschaften wesentlich von den tierischen Fasern, Seide und Wolle, unterscheidet, war ja schon lange bekannt. Es beruht einmal darauf, daß die Baumwolle ausgesprochen kristallinisch ist (vgl. S. 998), und daß gemäß einer häufigen Regel das Adsorptionsvermögen kristalliner Stoffe geringer ist als das amorpher. Es kommt noch hinzu, daß sie nach ihrer

[1]) *Bredig* u. *Weinmayr*, Zeitschr. physik. Chem. **42**, 601 (1903); *Bredig*, Biochem. Zeitschr. **6**, 322 (1907); *v. Antropoff*, Zeitschr. physik. Chem. **62**, 513 (1908).

[2]) *v. Antropoff*, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 273 (1908); *Bredig*, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 585 (1906).

[3]) Siehe *Haller* u. *Nowak*, Kolloidchem. Beihefte **13**, 61 (1920).

[4]) Chem.-Ztg. **36**, 169, 182 (1912); Kolloidzeitschr. **11**, 110 (1912); **13**, 255 (1913); **20**, 127 (1917); **23**, 100 (1918); Färberztg. **23**, 489, 523 (1912); **24**, 227, 257, 282, 305 (1913); **25**, 301, 321 (1914). *Haller* u. *Nowak*, loc. cit. unter [3]).

chemischen Konstitution nicht oder kaum zu einer Austauschadsorption oder Salzbildung befähigt ist. Schon früher (vgl. S. 289) wurde bemerkt, daß die etwaige, beim Filtrierpapier beobachtete Austauschadsorption auf die Anwesenheit von Aschenresten zurückzuführen ist. So ist es verständlich, daß eine so allgemein stark adsorbierbare Stoffgruppe, wie die basischen Farbstoffe, Baumwolle ohne besondere Vorbehandlung und Kunstgriffe nur wenig und nicht echt anfärben. Es gibt aber bekanntlich eine andre Gruppe von Farbstoffen, die substantiven Baumwollfarbstoffe, die in ausgesprochener Weise befähigt sind, Baumwolle unter verhältnismäßig einfachen Versuchsbedingungen zu färben. Sie sind Salze der Karbon- und Sulfosäuren von Tetrazo- und Polyazostoffen; die Kongofarbstoffe, Benzopurpurin, Benzazurin u. a. gehören dazu. Ihre Lösungen erweisen sich als durchweg kolloid oder halbkolloid. Die Aufnahme gehorcht der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme[1]). Nach *Haller* ergibt die mikroskopische und ultramikroskopische Prüfung, die man noch dadurch verbessern kann, daß man die Fasern mit Kupferoxydammoniak aufquellen und sich lösen läßt, folgendes: Der Farbstoff sitzt wesentlich an der Außenschicht der Fasern, aber nicht völlig an der Oberfläche, sondern er ist etwas in sie eingedrungen; aber verhältnismäßig wenig Farbstoff dringt in größere Tiefe ein. Es kommt also auf eine äußere Oberfläche der Faser an, nicht auf eine innere. Es scheint, wie *Haller* betont, eine ganz bestimmte Größe[2]) der Micellen nötig zu sein, damit sie in dieser Weise an der Oberfläche der Fasern festgehalten werden. Sind sie zu fein und amikronisch, so dringen sie tiefer in das Innere der Faser ein, aber die Färbung ist wenig echt. Sind sie zu grob, so tritt schon unter den Bedingungen des Färbens (Kochen des Farbbades mit Salzzusätzen) Koagulation in der Lösung ein, was dem Färben gleichfalls nachteilig ist. Der Salzzusatz hat den Zweck, eine möglichst große Menge des Farbstoffes in den Dispersitätsgrad überzuführen, der ein hinreichend echtes Anfärben bedingt.

Basische Farbstoffe lassen sich zum Färben von Baumwolle verwenden, wenn man Beizen zu Hilfe nimmt. Man beizt etwa mit Tannin, dessen Lösung halbkolloid, aber doch anscheinend so feindispers ist, daß es die Fasern völlig durchdringt und umkehrbar von ihnen adsorbiert wird. Um es auf den Fasern festzuhalten, wird es durch Behandeln mit einer

---

[1]) *W. Biltz*, loc. cit., S. 662. Ein gleiches gilt für die Schwefelfarbstoffe und ihre Lösungen [*W. Biltz*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2973 (1905)].

[2]) Vielleicht ist auch eine bestimmte Gestalt der Teilchen wichtig. Denn diese Sole sind in auffallendem Maße befähigt (vgl. S. 568), bei Elektrolytzusatz stäbchenförmige Teilchen und doppelbrechende Sole zu geben.

geeigneten Salzlösung, zumeist einem Antimonsalz, in ein schwer lösliches Metalltannat umgewandelt, und die so gebeizte Faser wird mit basischen Farbstoffen gefärbt. *Haller* nimmt eine eigentliche chemische Verbindung zwischen Tannin und basischen Farbstoffen an; der Dispersionsgrad der Tanninlösung verringert sich nämlich bei Zusatz von basischen Farbstoffen stark, was sich ultramikroskopisch erkennen läßt, und auch daraus, daß die Lösung nicht mehr durch Dialysierhülsen dialysiert. Dies ließe sich auch auf eine Adsorption zurückführen. Vielleicht spricht das gleichzeitige Auftreten der Verschiebung des Absorptionsstreifens mehr für eine chemische Verbindung, obwohl ja Änderungen des Dispersionsgrades auch mit starken Farbänderungen verknüpft sein können (vgl. S. 896). Das Färben der gebeizten Faser beruht also darauf, daß die basischen Farbstoffe von den in den Fasern befindlichen Tanninverbindungen adsorbiert oder rein chemisch gebunden werden.

Es würde zu weit führen, hier die mannigfachen, meist kolloidchemischen Vorgänge zu erörtern, auf die sich nach *Haller* das Färben mit Alizarin, mit Anilinschwarz u. a. zurückführen läßt.

Seide und Wolle sind, verglichen mit der Baumwolle, weit weniger kristallinisch, die Wolle ja unverkennbar amorph (vgl. S. 998). Dem entspricht ihr weit größeres Adsorptionsvermögen, das sich auf eine viel erheblichere Zahl von Stoffen erstreckt, so auch auf die basischen Farbstoffe, Alkaloide, Sublimat u. a. m. Bei dem mehr amorphen Bau dieser Fasern kommt wohl auch öfter als bei der Baumwolle eine Adsorption an der inneren Oberfläche der Micellen in Frage. Sie hat ferner viel häufiger das Gepräge einer Austauschadsorption, da ja doch Seide wie Wolle als Eiweißstoffe Kolloidelektrolyte sind (vgl. S. 780). Es wurde schon früher (vgl. S. 320) erörtert, daß die eigentliche Salzbildung von einer raschen Adsorption zu sondern ist, und daß sie allmählich eintritt. Sie kann, wenn sich schwerlösliche Salze bilden, schuld daran sein, daß die Adsorption nicht umkehrbar, die Färbung also echt ist. Aber es steht dahin, ob diese Salzbildung der einzige chemische Vorgang ist, mit dem man zu rechnen hat, und der die Echtheit der Färbung bedingt. Eine Polymerisation scheint in adsorbierten Farbstoffschichten häufig vorzukommen; man erinnere sich, wie die auf der Oberfläche einer wäßrigen Farbstofflösung sich abscheidenden Häutchen vielfach schwer löslich werden (vgl. S. 1035). Auch derartige Vorgänge sind als möglich anzunehmen. Eine sehr erhebliche Vergröberung scheint aber an den Fasern nicht stattzufinden. *Haller*[1]) hat ausgedehnte Versuchsreihen angestellt, nicht nur mit gefärbten Fasern,

[1]) Kolloidzeitschr. **22**, 113 (1918); **27**, 30 (1920).

sondern auch mit anderen gefärbten Adsorbentien (Gemischen von Palmitin- und Stearinsäure usw.), bei denen er das Adsorbens mit geeigneten Lösungsmitteln weglöste und ultramikroskopisch prüfte, in welcher Form die Farbstoffe zurückbleiben. Es schienen meist amikronische und submikronische Teilchen aufzutreten, nicht grobe Mikronen.

Allerdings spricht viel dafür, daß doch die Austauschadsorption und die daher wichtige entgegengesetzte Ladung von Adsorbens und Adsorptiv in überragender Weise zu berücksichtigen ist, namentlich auch bei der Beeinflussung des Färbens durch Fremdstoffe, wie Säuren, Basen und Salze. Hierauf hat vor allem *Pelet-Jolivet*[1]) hingewiesen. Es ist dies verständlich, wenn man das amphotere Verhalten der Eiweißstoffe und die Leichtigkeit bedenkt, mit der sie sich umladen. Säuren erzeugen kolloide Kationen, erhöhen eine vorhandene positive Ladung, verringern eine negative und führen möglicherweise bis zu einer Umladung ins Positive. Sie setzen ferner aus einem sauren Farbsalz die Säure in Freiheit. Diese Umstände vereinigen sich in dem Sinne, daß sie die Färbung mit sauren Farbstoffen begünstigen, mit basischen benachteiligen. Basen wirken umgekehrt, befördern also die Färbung mit basischen Farbstoffen, beeinträchtigen die mit sauren. Im Einklang mit diesem Verhalten wirken hochwertige Ionen: Mehrwertige Kationen sind für die Färbung mit sauren Farbstoffen vorteilhaft, mehrwertige Anionen für die durch basische. *Pelet-Jolivet*[2]) betont, wie ähnlich die Beeinflussung der kapillaren Steighöhe der Farbstoffe ist. Es ist hier, wie in vielen ähnlichen Fällen, schwer zu entscheiden, ob es mehr auf die unmittelbare Veränderung der für die elektrokinetischen Vorgänge maßgebenden Ladung ankommt, oder auf die mit ihr eng verknüpfte Koagulation. Es könnten ja, wie bei der Koagulation entgegengesetzt geladener Micellen, Farbstoff- und Fasermicellen zusammentreten und sich zu innigeren Komplexen zusammenlagern.

Übrigens macht sich der Gegensatz zwischen der kristallinen Zellulose und der amorphen Wolle auch darin geltend, daß Ramiefasern (Zellulose), mit mannigfachen Farbstoffen gefärbt (Baumwollfarbstoffen wie auch basischen), einen starken Dichroismus zeigen, Wolle dagegen mit sauren, basischen wie den direkten Baumwollfarbstoffen keinen oder einen sehr schwachen Dichroismus[3]). Man wird dies damit erklären, daß die aufgenommenen Farbstoffmoleküle in der Faser, die kristalline Micellen hat, gerichtet werden, nicht oder wenig in der amorphen Faser.

---

[1]) Die Theorien des Färbeprozesses. Dresden 1910.

[2]) *Pelet-Jolivet* u. *Jeß*, Kolloidzeitschr. **3**, 275 (1908), *Pelet-Jolivet*, ebendort **5**, 238 (1909).

[3]) *Fox*, Beiträge zur Kenntnis der Färbevorgänge. Diss., Jena, 1908.

Bezüglich der Echtheit des Färbens sei noch bemerkt, daß wohl in der Regel besondere Umstände, wie chemische Wechselwirkungen und Bildung unlöslicher Verbindungen, dafür maßgebend sind. Es sei aber auch hier hervorgehoben (vgl. S. 261), daß, wenn das Farbbad beim Färben erschöpft wird, die Farbe sich notwendig mit Wasser nicht sichtbar auswaschen läßt; denn die Konzentration des Farbstoffes im Waschwasser kann nur kleiner sein, als in derjenigen Lösung, die ursprünglich beim Färbevorgang mit der gefärbten Faser im Gleichgewicht stand.

Bei der Färbung der Zellbestandteile, wie sie in der mikroskopischen Technik so erfolgreich geübt wird, begegnet man, wie zu erwarten ist, ähnlichen Erscheinungen wie bei der Färbung von Wolle und Seide. Der Gegensatz zwischen azidophilen — oder basophoben — und basophilen — oder azidophoben — Strukturen[1]) ist nichts anderes, als der zwischen positiven und negativen Adsorbentien, von denen erstere bevorzugt oder allein saure Farbstoffe adsorbieren, letztere basische. Auch das entspricht vielfältigen anderen Erfahrungen (vgl. S. 283), daß die Neigung, basische Farbstoffe aufzunehmen, stärker ausgeprägt ist als die Vorliebe für saure. Es gibt Stoffe, wie die Nukleinsäuren, in geringerem Grade auch die Nukleine, die einseitig azidophob sind, sich also nur mit basischen Farbstoffen anfärben, nicht mit sauren; dagegen kennt man keine einseitig basophoben Strukturen.

Auch das besondere färberische Verhalten gewisser Farbstoffe in den Zellen stimmt vielfach gut überein mit ihren sonst beobachteten Eigenschaften hinsichtlich der Adsorption. So ist Methylgrün ein Farbstoff, der im allgemeinen schwach adsorbiert wird, deshalb leicht ausgewaschen wird[2]) und bevorzugt nur an möglichst negative, also saure Adsorbentien geht; während er daher viele Eiweißstoffe, wie Albumine, Globuline u. a., nur wenig färbt, wird er von Nukleinsäuren und Nukleinen ausgesprochen adsorbiert[3]). Ganz allgemein ist Methylgrün nur schwach adsorbierbar; bei so verschiedenen Adsorbentien, wie dem negativen Bolus, der positiven Fasertonerde und der ziemlich neutralen Blutkohle, gehört es als schwach adsorbierbarer Farbstoff an die letzte oder vorletzte Stelle in folgender Farbstoffreihe: Chrysoidin, Malachitgrün, Auramin, Safranin, Neufuchsin,

[1]) *Heidenhain*, Pflüg. Archiv **90**, 115 (1902); **96**, 440 (1903); **100**, 217 (1903); siehe auch *L. Michaelis*, ebendort **97**, 606 (1903); *A. Fischer*, Fixierung, Färbung und Bau des Protoplasmas. Jena 1899. *Pappenheim*, Grundriß der Farbchemie zum Gebrauch bei mikroskopischen Arbeiten. Berlin 1901.

[2]) *Fühner*, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 161 (1908).

[3]) *A. Fischer*, loc. cit. unter [1]), S. 90 u. folg.

Methylenblau, Methylgrün[1]). Die Eigenart des Methylgrüns beruht nach *Fühner*[2]) darauf, daß seine Base im Gegensatz zu denen der anderen Farbstoffe eine quaternäre Ammoniumbase ist. Der chemischen Formel nach gilt dies allerdings auch für Farbstoffe wie Auramin, Malachitgrün und Methylviolett; aber bei diesen tritt nach *Hantzsch* und *G. Oßwald*[3]) leicht eine Umlagerung in eine Pseudobase ein, was beim Methylgrün nach der Formel nicht möglich ist. Vielleicht spielt auch noch folgender Umstand eine Rolle. Die Base des Methylgrüns ist als quaternäre Ammonbase stark, in der Lösung ihrer Salze ist die Hydrolyse daher äußerst gering. Es kommt nun bei den Salzen vieler Basen wesentlich auf die Adsorption der Base selbst an, so z. B. beim Chinin, das in saurer Lösung von manchen Adsorbentien sehr wenig adsorbiert wird, wohl aber in etwas alkalischer[4]). Danach ließe sich erwarten, daß das Methylgrün so viel weniger adsorbiert wird, weil in der neutralen Lösung viel weniger freie Base enthalten ist, als bei den anderen Farbstoffen, deren Basen schwächer sind. Im Einklang damit würde stehen, daß durch den Zusatz von Borax die Adsorption des Methylgrüns gesteigert wird[5]). Es wäre von Wert, die Adsorption dieser Farbstoffe bei konstanter $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration, unter Anwendung von Puffergemischen, zu untersuchen[6]).

Es ist noch kaum geprüft worden, inwieweit sich gewisse färberische Eigenschaften von Farbstoffen bei ganz verschiedenen Adsorbentien wiederfinden lassen. Nach den eben genannten Versuchen mit Bolus, Fasertonerde und Kohle wäre im Gegensatz zu Methylgrün Chrysoidin ein besonders stark adsorbierbarer Farbstoff. Man müßte zusehen, wieweit es sich auch beim mikroskopischen Färben in dieser Richtung auszeichnet. Einige andere Farbstoffe sollen besondere Eigentümlichkeiten haben[7]): Viktoriablau ausgesprochen elastische Fasern anfärben; Indulinsulfosäure die sonst

[1]) *Freundlich* u. *Poser*, Kolloidchem. Beihefte **6**, 297 (1914).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 2437 (1906).
[3]) Ebendort **33**, 278 (1900).
[4]) *Rona* u. *Bloch*, Biochem. Zeitschr. **118**, 185 (1921).
[5]) *A. Fischer*, S. 93, loc. cit., S. 1043.
[6]) Es ist beim Färben mit Methylgrün zu beachten, daß es vielfach mit Methylviolett verunreinigt ist, das sich durch Ausschütteln mit Amylalkohol entfernen läßt (*A. Fischer*, S. 1043). Die Verunreinigung der Farbstoffe mit anderen, auch organischen Fremdstoffen, ist überhaupt eine wichtige Fehlerquelle bei diesen Untersuchungen; darauf beruht wahrscheinlich die von *Drooglever Fortuyn* [Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 236 (1915)] beschriebene Störung bei der Adsorption des Fuchsins an Kohle [vgl. *Kruyt* u. Frl. *van der Made*, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **26**, 252 (1917)].
[7]) Siehe *Pappenheim*, S. 109, 112, 211; loc. cit. S. 1043.

mit sauren Farbstoffen färbbaren Milzbrandbazillen, Bordeaux BX die sonst azidophilen Zentrosomen nicht anfärben. Sie sind nun alle kolloid, und es läßt sich dies Verhalten vielleicht so erklären, daß sie nicht in einer Austauschadsorption aufgenommen werden, sondern daß die ganzen Moleküle adsorbiert werden; infolgedessen kann es, wie bei dem Färben der Baumwolle mit substantiven Farbstoffen, auf besondere Adsorptionsverwandtschaften ankommen.

Deutlich machen sich auch bei diesen mikroskopischen Färbeverfahren Verdrängungserscheinungen geltend; so wenn es nötig ist, das Fixierungsmittel, mit dem man die Zellen zunächst behandelt hat, auszuwaschen, damit man danach erfolgreich färben kann. Nur ein Beispiel sei erwähnt: Das Tannin wird vielfach zum Fixieren verwendet. Wird es nicht durch Auswaschen entfernt, so hindert es sowohl das Anfärben mit basischen wie mit sauren Farbstoffen. Für die basischen ist dies so zu erklären, daß sie ja mit Tannin in Wechselwirkung treten (vgl. S. 1041), gröbere Micellen geben und deshalb unter den Versuchsbedingungen nicht an die zu färbenden Stellen gelangen. Die sauren Farbstoffe zeigen aber keine derartigen Reaktionen mit Tannin. Da muß man nun annehmen, daß sie nicht imstande sind, das stark adsorbierbare Tannin von der zu färbenden Grenzfläche zu verdrängen.

Die Ähnlichkeit, die sich hier bei der Aufnahme des Tannins als Fixierungsmittel und der der Farbstoffe äußert, ist nicht bloß äußerlich. Es läßt sich über das Gerben, besonders über das Gerben durch pflanzliche und organische Gerbstoffe, nicht über das Gerben durch Formaldehyd, grundsätzlich das gleiche sagen, wie über das Färben. Wie die Fasern, ist die Haut ein Gel, und zwar wieder ein amorphes. Die Lösungen der pflanzlichen Gerbstoffe, die hier allein etwas näher betrachtet werden sollen, sind wahrscheinlich durchweg halbkolloid. Nicht zu bezweifeln ist dies vom Tannin, das bekanntlich eine Verbindung von Glukose und Gallussäure ist. Nach *Navassart*[1]) hat es in wäßriger Lösung keine bestimmte Löslichkeit, konzentrierte Lösungen sind gallertartig, und im Ultramikroskop ist ein Lichtkegel zu sehen. Es dialysiert im Laufe der Zeit vollständig durch Membranen wie Pergament und Fischblase. Ob das zuerst Durchdialysierte dieselbe Zusammensetzung hat wie das ursprüngliche Tannin, ist strittig. *Navassart* hält es für höherdisperses Tannin, *Haller*[2]) bemerkt, daß es sich in verschiedenen Farb- und Fällungsreaktionen von ihm unterscheidet. Es handelt sich wohl aber nicht um Gallussäure, die allerdings

[1]) Kolloidchem. Beihefte **5**, 299 (1914).
[2]) Kolloidzeitschr. **23**, 100 (1918).

stets in gewisser Menge in wäßrigen Tanninlösungen durch Hydrolyse entsteht[1]). Die Aufnahme des Tannins durch Hautpulver in wäßriger Lösung entspricht in der zeitlich ersten Stufe durchaus einer umkehrbaren, der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme gehorchenden Adsorption[2]). Das gleiche gilt für die Aufnahme durch gewachsene Tonerde[3]). Das Adsorptionsgemisch von Hautpulver und Tannin hat aber zunächst nicht die Eigenschaften des Leders. Es gewinnt sie erst im Laufe der Zeit[4]), d. h. es wird braun, gibt kein Tannin beim Auswaschen mit Wasser ab, und wird widerstandsfähig gegen den Angriff von Wasser oder verdünntem Alkali. Sehr deutlich geht diese Veränderung auch aus folgendem Verhalten hervor: Durch Alkohol wird das Tannin sehr glatt vom Hautpulver entfernt, weil es in alkoholischer Lösung von diesem nur schwach adsorbiert wird. Wäscht man kurz nach der Bildung des Adsorptionsgemisches Hautpulver-Tannin dieses mit Alkohol aus, so nimmt das ausgewaschene Hautpulver, in eine wäßrige Tanninlösung gebracht, reichlich von neuem Tannin auf; je stärker das kolloide Gemisch gealtert ist, um so weniger Tannin vermag das mit Alkohol ausgewaschene Hautpulver wieder aufzunehmen.

Bei der Flockung von Gelatinesolen durch Tannin hat man es mit einer Adsorption des Tannins durch die Gelatine gemäß den Adsorptionsgesetzen zu tun; auch Gelatinegele nehmen in ähnlicher Weise Tannin auf. Wie bei der Adsorption durch Hautpulver, läßt sich auch hier im Laufe der Zeit immer weniger auswaschen. Wie Hautpulver Tannin in alkoholischer Lösung nur wenig adsorbiert, so wird eine Gelatinelösung von alkoholischer Tanninlösung nicht gefällt. Tierkohle und gewachsene Tonerde adsorbieren dagegen Tannin auch in alkoholischer Lösung nach der Adsorptionsisotherme[5]). Tannin ist in Alkohol bekanntlich echt gelöst (vgl. S. 768).

Es gibt eine erhebliche Zahl biologischer Vorgänge, die insofern rechte Ähnlichkeit mit den besprochenen haben, als ein gelöster Stoff, mag er echt oder kolloid gelöst sein, zunächst von einem gelartigen Adsorbens

---

[1]) *Neuner* u. *Stiasny*, Collegium 1910, S. 137.

[2]) *Stiasny*, Collegium 1908, S. 118; Kolloidzeitschr. **2**, 257 (1908); *R. O. Herzog* u. *Adler*, ebendort **2**, II. Supplementheft, S. III (1908); *J. v. Schroeder*, Kolloidchem. Beihefte **1**, 1 (1909).

[3]) *H. Wislicenus*, Kolloidzeitschr. **2**, II. Supplementheft, S. XI (1908).

[4]) Die nachfolgenden Versuche sind von *J. v. Schroeder* (loc. cit. unter [2])) ausgeführt worden.

[5]) Diese Erfahrungen beruhen auf Messungen von *J. v. Schroeder*, loc. cit. unter [2]). Über das ultramikroskopische Aussehen gegerbter Gelatine und dabei auftretende Schichtungen siehe *W. Moeller* [Kolloidzeitschr. **19**, 205 (1916); **20**, 257 (1917)].

adsorbiert wird; auf diesen zeitlich ersten Vorgang, der natürlich auch die weiterhin im Gel wirksame Stoffmenge regelt, folgt ein zweiter, chemischer, der das Wesen des betreffenden biologischen Vorgangs ausmacht. Dies gilt z. B. für die Wirkung vieler Gifte und damit auch vieler Desinfektionsmittel. So läßt sich die abtötende Wirkung des Sublimats auf Lebewesen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration nach der Adsorptionsisotherme auswerten[1]); die dabei wirksame Menge ist also wohl eine adsorbierte Menge. Stoffe, die die Adsorbierbarkeit des $HgCl_2$ an Kohle herabsetzen, wie z. B. $NaCl$ und HCl — sie veranlassen die Bildung weniger adsorbierbarer, komplexer Anionen, wie $HgCl_3'$ und $HgCl_4''$ —, verringern die desinfizierende Wirkung[2]). Beim Sublimat ist auch unmittelbar eine Adsorption an Zellen und biologisch wichtigen Grenzflächen nachgewiesen worden, so an Blutkörperchen[3]) und an Hefe[4]). *R. O. Herzog* und *Betzel*[4]) haben auch für einige andere desinfizierende Stoffe, wie Phenol und Chloroform, gezeigt, daß sie von Hefe gemäß der Adsorptionsisotherme aufgenommen werden. Das gleiche gilt für die Aufnahme mancher Alkaloide, so für die des Veratrins durch den Herzmuskel einer maritimen Schnecke Aplysia limacina[5]). Bemerkenswert sind auch die Versuche von *Herm. Wieland*[6]): Froschherzen, die mit *Na*-Desoxycholat vergiftet sind, lassen sich wiederherstellen, indem man diesen Stoff durch kapillaraktive Stoffe wie *Na*-Oleat, Kampfer, Xylol von der in Frage kommenden Grenzfläche verdrängen läßt, oder auch dadurch, daß man ihn mit Hilfe eines zweiten Adsorbens, etwa durch Kohle, entfernt. Weitere Beispiele derartiger Adsorptionen werden bei den Enzymvorgängen erörtert (vgl. S. 1058).

Die Kinetik der durch Enzyme beschleunigten Reaktionen und anderer unter biologischen Bedingungen verlaufender Reaktionen.

Man versteht unter Enzymen oder Fermenten gewisse Gebilde — wohl hochmolekulare Stoffe oder Stoffgemische —, die in der organischen

[1]) *H. Morawitz*, Kolloidchem. Beihefte **1**, 301 (1910). Über den Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit eines Stoffes und seiner desinfizierenden Wirkung siehe *Bechhold* [Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. **64**, 113 (1909); Kolloidzeitschr. **5**, 22 (1909)].

[2]) *L. Michaelis* u. *Rona*, Biochem. Zeitschr. **97**, 94 (1919).

[3]) *H. Morawitz*, Kolloidzeitschr. **6**, 259 (1910).

[4]) *R. O. Herzog* u. *Betzel*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, 309 (1910); **74**, 221 (1911). Über die Adsorption von Farbstoffen durch Hefe siehe *Rohland* u. *Heyder* [Kolloidzeitschr. **17**, 139 (1915)].

[5]) *Straub*, Arch. d. fisiol. **1**, 65—66 (1904).

[6]) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. **86**, 92 (1920); **89**, 47 (1921).

Welt vorkommen und die in ausgesprochenem Maße imstande sind, eine Reihe chemischer Vorgänge zu beschleunigen. Es ist bisher noch nicht gelungen, die chemische Natur eines Enzyms eindeutig aufzuklären; die zu überwindenden Schwierigkeiten liegen wesentlich darin, daß sie in recht kleinen Mengen in der Natur vorkommen und entweder selbst sehr zersetzliche, hochmolekulare Gebilde sind oder als wenig beständige, organische Stoffe an hochmolekulare Träger gebunden auftreten.

Kolloidchemische Einflüsse sind bei den Enzymen und ihren Reaktionen in mannigfacher Weise bedeutsam. Indem vorerst dahingestellt bleiben mag, ob sie einheitliche Stoffe sind oder nicht, läßt sich einmal sagen, daß ihre Lösungen wohl immer kolloid oder halbkolloid sind. Aus Tab. 143, S. 752 nach Versuchen von *R. O. Herzog* geht hervor, daß Enzyme wie Pepsin, Lab u. a., Diffusionskoeffizienten haben von derselben Größe wie die der Eiweißstoffe[1]). Enzyme haben sich ferner durch ihren isoelektrischen Punkt kennzeichnen lassen[2]), eine Tatsache, die ihre eiweißartige Natur nahelegen könnte.

Wie die meisten halbkolloid gelösten Stoffe werden sie ausgesprochen von Adsorbentien, wie Kohle, Bolus u. a., adsorbiert[3]), und zwar begegnet man einem Verhalten wie bei den Farbstoffen, d. h. die Ladung des Adsorbens ist für die Adsorption eines mehr sauren oder mehr basischen Kolloidions von Einfluß. So fand *Hedin*[4]), daß zwei in der Milz vorhandene proteolytisch wirkende Enzyme in neutraler Lösung von Kohle beide stark adsorbiert werden, von Kieselgur aber nur das eine, das in alkalischer Lösung stark katalysiert, nicht das andere, das in saurer Lösung katalysiert. Da die negative Kieselgur kolloide Kationen zu adsorbieren geneigt sein wird, nicht kolloide Anionen (vgl. S. 283), so wird man hieraus folgern, daß das in alkalischer Lösung wirkende Enzym in neutraler Lösung bevorzugt kolloide Kationen bildet, das andere Enzym kolloide Anionen. *L. Michaelis*[5]) fand eine Reihe weiterer Beispiele: Das stets negative

[1]) Über die Diffusionskonstante des Invertins siehe auch *v. Euler* u. *Kullberg*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **73**, 340 (1911); *v. Euler, Hedelius* u. *Svanberg*, ebendort **110**, 190 (1920).

[2]) *L. Michaelis* u. *H. Davidsohn*, Biochem. Zeitschr. **28**, 1 (1910); **30**, 481 (1911); *L. Michaelis*, ebendort **33**, 182 (1911); *L. Michaelis* u. *Rona*, ebendort **57**, 70 (1913); **58**, 148 (1913); *Sörensen*, Ergebn. d. Physiol. **12**, 393 (1912).

[3]) Eine zusammenfassende Darstellung bei *Hedin*, Grundzüge der physikalischen Chemie in ihrer Beziehung zur Biologie, S. 131 u. folg. Wiesbaden 1915. Über die Anwendung der Adsorption zur Reindarstellung des Invertins siehe *Willstätter* u. *Racke*, Lieb. Ann. **425**, 1 (1921).

[4]) Biochem. Zeitschr. **2**, 112 (1906).

[5]) Biochem. Zeitschr. **7**, 488 (1907); **10**, 283 (1908); **12**, 26 (1908).

Invertin wird von der positiven Tonerde adsorbiert, nicht vom negativen Kaolin. Der Gehalt der Lösung an H'- und OH'-Ionen ist für viele amphotere Enzyme von entscheidendem Einfluß. In saurer Lösung, in der vor allem kolloide Kationen entstehen, werden manche Enzyme nur von negativen Adsorbentien wie Kaolin aufgenommen, in alkalischer Lösung, bei der Bildung kolloider Anionen, nur von positiven Adsorbentien wie Tonerde. Die Adsorptionsisotherme gilt vielfach; die Adsorption ist aber nicht umkehrbar, weil wohl Koagulation und chemische Veränderungen, die dem Denaturieren entsprechen, in der Adsorptionsschicht vorkommen, wie sie ja für Eiweißstoffe bekannt sind (vgl. S. 738). Die Lösungen der Fermente werden durch Schütteln inaktiviert[1]). Es beruht dies fraglos auf der oben bei den Eiweißlösungen beschriebenen Erscheinung (vgl. S. 736), daß man das Eiweiß durch Schütteln aus der Lösung entfernen kann[2]). Bei den Fermentlösungen wird also entsprechend das Enzym zunächst an der Oberfläche gegen Luft adsorbiert, erfährt aber dann weiter durch Koagulation und Denaturieren Veränderungen, die verhindern, daß es aufs neue in die Lösung zurücktritt.

Es ist, wie gesagt, noch eine offene Frage, ob die Enzyme einheitliche chemische Verbindungen sind, oder ob der wirklich für die Reaktionsbeschleunigung maßgebende Stoff irgendeine sehr reaktionsfähige Substanz mit kleinem Molargewicht ist, die an einen eiweißartigen Stoff adsorbiert ist. Die Diffusionskonstanten und der isoelektrische Punkt gehörten im letzten Fall dem Träger, nicht dem Enzym selbst an. Man könnte es als einen Widerspruch zu einer solchen Auffassung ansehen, daß die Diffusion der Enzyme in den oben (vgl. S. 1048) erwähnten Versuchen den gewöhnlichen Diffusionsgesetzen gehorcht und man eine gut gekennzeichnete Diffusionskonstante bestimmen kann. Man stellt nämlich den Enzymgehalt bei der Diffusion auf Grund der von den Enzymen hervorgerufenen Reaktionen fest, verfolgt also die Diffusion der Fermentmoleküle, nicht die der Trägermoleküle. Wenn bei der Diffusion eine gewisse Trennung von Träger und wahrem Enzym statthätte, so wäre schwer einzusehen, weshalb der Verlauf der Diffusion so regelmäßig und langsam ist. Aber eine solche Trennung braucht nicht notwendig einzutreten, wenn die Zahl der Enzymmoleküle sehr klein ist und sie von den Trägermolekülen reichlich adsorbiert werden.

---

[1]) *Abderhalden* u. *Guggenheim*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 331 (1907); siehe auch *S.* und *S. Schmidt-Nielsen*, ebendort **60**, 426 (1909); **68**, 317 (1910); *Shaklee* u. *Meltzer*, Physiol. Zentralbl. **23**, 3 (1909).

[2]) Siehe *R. O. Herzog* in *Oppenheimer*, Die Fermente und ihre Wirkungen. 4. Aufl. Leipzig 1913, S. 882 u. folg.

Manches spricht dafür, daß gewisse Enzyme, wie die Katalasen, durch einen Gehalt an Schwermetallmolekülen ausgezeichnet sind, und zwar solchen, die leicht von einer Oxydationsstufe in die andere übergehen, sich daher auch sonst als Katalysatoren hervortun, wie *Fe*, *Mn* u. a.[1]). Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert (vgl. S. 306), wie oft und wie stark solche Metalle, an geeigneten Grenzflächen adsorbiert, Vorgänge beschleunigen können.

In der Zelle spielen sich sehr verschiedene Arten von Enzymreaktionen ab, ohne sich gegenseitig zu stören. Es zwingt dies zur Anschauung, daß die Enzyme in der Zelle örtlich mehr oder minder fest gebunden sind, so daß die Reaktionen an verschiedenen Stellen vor sich gehen können[2]). Man wird also annehmen, daß die Fermente an verschiedenen Teilchen des Protoplasmas oder verschiedenen Stellen der Plasmamembranen verankert sind. Die Bindung kann so locker sein, daß die Fermente schon aus lebenden Zellen herausdiffundieren können; in anderen Fällen wird sie gelöst, wenn die Zellen abgestorben sind. Schließlich sind Enzyme bekannt, die man in keiner Weise von Zellresten hat trennen können.

Die Enzymreaktionen vollziehen sich daher nicht durchweg in kolloider Lösung, sondern häufig auch an und in Gelen, an deren Micellen Enzyme gebunden sind. Sie können daher nicht ausschließlich im Anschluß an das Verhalten der Sole betrachtet werden, sondern erfordern auch ein Berücksichtigen der Gele. Man war bisweilen geneigt, alle Eigentümlichkeiten der Enzymreaktionen darauf zurückzuführen, daß sie sich an Grenzflächen abspielen. Dies trifft wahrscheinlich nicht zu; wenigstens ist schwer zu verstehen, daß stereoisomere Einflüsse bei den Enzymvorgängen wichtig sind. So fand z. B. *E. Fischer*[3]), daß *α-d*-Glykoside von Invertin und Maltase angegriffen werden, *α-l*-Glykoside nicht. Vielfach ist die Spezifität nicht so streng, daß etwa nur die Rechtsform eines stereoisomeren Stoffes unter dem Einfluß des Ferments reagiert, während die Linksform es nicht tut, wohl aber reagiert sie viel schneller. Will man diese Tatsache auf Bekanntes zurückführen, so wird man an rein chemische Wirkungen und Reaktionsgeschwindigkeiten denken, da eine spezifische Adsorption noch nicht bekannt ist — mag man sie auch für möglich halten (vgl. S. 740) —, geschweige denn eine so spezifische, daß es auf den stereoisomeren Bau von Adsorbens und Adsorptiv ankäme. Andererseits gibt

---

[1]) Siehe z. B. *Willstätter* u. *Stoll*, Lieb. Ann. **416**, 21 (1918).

[2]) *Hofmeister*, Die chemische Organisation der Zelle. Naturwissenschaftl. Rundschau 1901, S. 581; siehe auch *Ruhland*, Biolog. Zentralbl. **33**, 337 (1913).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2985 (1894).

es vielleicht kaum eine Fermentreaktion, bei der man den zeitlichen Verlauf und das ganze Triebwerk des Vorgangs verstehen kann ohne Berücksichtigung kapillarchemischer Einflüsse. Im folgenden sind nur einige Beispiele angeführt, in denen sie besonders deutlich hervortreten.

In der Natur sind Enzyme sehr verbreitet, die Wasserstoffperoxyd zu zersetzen vermögen, die sogenannten Katalasen. Der zeitliche Verlauf des von ihnen verursachten H_2O_2-Zerfalls läßt sich, wie *Waentig* und *Steche*[1]) gezeigt haben, weitgehend auf Adsorptionsvorgänge zurückführen. Es ist eine gewisse Ähnlichkeit mit dem durch Metallsole hervorgerufenen Zerfall vorhanden, neben ausgesprochenen Unterschieden. Die genannten Forscher berücksichtigen namentlich die schon von *Senter*[2]) gründlich untersuchte Hämase, die Katalase des Blutes, dann Katalasen, die man aus den Körperflüssigkeiten von Raupen und Puppen gewinnen kann. Die von *Senter*[3]) als durchweg gültig angenommene Reaktionsgleichung erster Ordnung und seine Auffassung der Reaktion als eines einfachen Diffusionsvorgangs nach *Nernst* und *Brunner* bewähren sich nach *Waentig* und *Steche* nicht. In vielen Fällen wachsen die nach der ersten Ordnung berechneten Konstanten stark im Laufe der Reaktion, in anderen nehmen sie ab. Man wird immer geneigt sein, das Anwachsen der Konstanten erster Ordnung auf eine Adsorption des Substrats[4]) zurückzuführen, wie es auch bei der Katalyse des H_2O_2 durch Platinsole geschah (vgl. S. 675). Denn eine Gleichung

$$-\frac{dc}{dt} = k c^{\frac{1}{n}} \qquad (1)$$

mit gebrochenem Exponenten gibt ein derartiges Ansteigen gut wieder, und eine solche Gleichung besagt, daß es für die Geschwindigkeit der Reaktion auf die Menge des adsorbierten Stoffes ankommt. Wie früher (vgl. S. 676) bemerkt, ist diese Gleichung nicht eindeutig: Sie kann einmal der Ausdruck einer chemischen Reaktion sein, bei der nur die Menge des adsorbierten Stoffes in Reaktion tritt. Sie kann aber auch einen Diffusionsvorgang wiedergeben, wenn für das Konzentrationsgefälle nach einer tieferliegenden Schicht nicht die Konzentration der Lösung maßgebend ist, sondern die Konzentration des Stoffes in der Adsorptionsschicht. Im

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **72**, 226 (1911); **76**, 177 (1912); **79**, 446 (1912); **83**, 315 (1913).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 257 (1903); **51**, 673 (1905).

[3]) Loc. cit. unter [2]), ferner Zeitschr. f. physiol. Chemie **74**, 101 (1911).

[4]) Als Substrat bezeichnet man den Stoff, der unter dem Einfluß des Enzyms reagiert.

Falle der Platinkatalyse des H_2O_2 wurde die Deutung auf Grund einer chemischen Reaktion vorgezogen (vgl. S. 676), namentlich weil der Temperaturkoeffizient so viel größer war als bei der makroheterogenen Katalyse. Bei den Katalasen wird man eher zu der Auffassung einer Diffusionsreaktion gedrängt, da der Temperaturkoeffizient klein ist, meist unter 1,3 für 10° Temperatursteigerung (zwischen 0 und 20°). Außerdem wird man sich bei den weniger starren, mehr hydrophilen Micellen der Katalase leichter vorstellen können, daß innerhalb der Adsorptionsschicht ein Diffusionsgefälle statthat, als bei den starren Micellen des Platinsols.

Daß man auch eine Abnahme der Konstanten erster Ordnung beobachtet, erklären *Waentig* und *Steche* folgendermaßen: Der bei der Reaktion entstehende Sauerstoff werde gleichfalls von der Katalase adsorbiert, verdränge das H_2O_2 von der Adsorptionsschicht und bedinge dadurch eine Verlangsamung der Reaktion. Es leuchtet ein, daß sich beide Einflüsse ausgleichen können, und daß dann ein Reaktionsverlauf erster Ordnung zustande kommt. Der nachfolgende Versuch spricht stark zugunsten dieser Auffassung: Entfernt man den Sauerstoff möglichst rasch uud gründlich, indem man das Reaktionsgemisch während des Ablaufs der Reaktion im Vakuum schüttelt, so kann man die durch das O_2 bewirkte Hemmung beseitigen; die Konstanten erster Ordnung, die bei dem ungeschüttelten Reaktionsgemisch sinken, steigen bei dem im Vakuum geschüttelten. Umgekehrt wird die Reaktion von vornherein erheblich gehemmt, die Konstanten sind kleiner, wenn man vor Beginn der Reaktion eine Zeitlang Sauerstoff durch die Fermentlösung leitet. Hierbei handelt es sich nicht etwa um eine Schwächung des Ferments infolge einer Oxydation; denn entfernte man bei einer solchen, durch Vorbehandlung mit O_2 gehemmten Reaktion inmitten des Verlaufs den Sauerstoff durch Schütteln im Vakuum, so wuchsen die Konstanten und erreichten schließlich Werte, wie sie bei der Reaktion ohne Vorbehandlung mit Sauerstoff aufgetreten wären.

Auch alle anderen Beobachtungen standen im Einklang mit dieser Auffassung: Bei höheren H_2O_2-Konzentrationen ein geringeres Sinken der Konstanten, weil die Hemmung durch den Sauerstoff gering ist; bei kleinen H_2O_2-Konzentrationen sind die anfänglichen Konstanten höher als bei größeren, weil gemäß der Adsorptionsisotherme bei kleineren Konzentrationen relativ mehr adsorbiert wird. Man beobachtet einen hemmenden Einfluß durch die Adsorption auch anderer Gase, selbst der des Stickstoffs u. a. m. Die Geschwindigkeit ist praktisch proportional der Enzymkonzentration (vielleicht eine geringe Abnahme bei großen Konzentrationen). Es ist das, was man zu erwarten hat, wenn man es mit einer Adsorption

des H_2O_2 zu tun hat, und die adsorbierte Menge im Vergleich zur gesamten gelösten Menge klein ist. Man begegnet also nicht dem stärker als proportionalen Ansteigen der Geschwindigkeit mit der Fermentkonzentration wie bei den Metallsolen (vgl. S. 679). Vielleicht sind bei den kleinen Enzymmicellen und ihrer entsprechend größeren spezifischen Grenzfläche die Voraussetzungen für ein sehr rasches Einstellen des Adsorptionsgleichgewichtes günstiger.

Wie bei den Metallsolen begegnet man auch bei den Katalasen der Wirkung von Giften, Stoffen, die oft in sehr geringer Konzentration die Zerfallgeschwindigkeit herabsetzen. Hier spricht gleichfalls das ganze Gehaben, Umkehrbarkeit, Konzentrationsabhängigkeit u. a., für eine Adsorption, mit der Einschränkung, die schon bei den Metallsolen erörtert wurde. Der Einfluß von Säuren und Alkalien ist unverkennbar anders als bei den Metallsolen: Ein Maximum der katalytischen Wirkung liegt bei manchen Katalasen bei einer OH'-Ionenkonzentration, die etwas höher ist als die des reinen Wassers; bei größeren H'- und OH'-Gehalten nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit bei den meisten Katalasen erheblich ab. Sie erreicht aber den ursprünglichen Wert wieder, wenn man durch Neutralisieren die H'-Ionenkonzentration auf den Wert des reinen Wassers bringt An eine Koagulation durch die größere H'- und OH'-Ionenkonzentration, an eine Peptisation bei der kleinen OH'-Ionenkonzentration wird man weniger denken wollen, wenn sie vielleicht auch nebenbei von Einfluß sind. Eher wird man mit *Waentig* und *Steche* annehmen, daß wir es mit dem hydrophilen Sol eines amphoteren Stoffes — vielleicht eines Eiweißstoffes oder einer Metalleiweißverbindung — zu tun haben; H'- und OH'-Ion erniedrigen in bekannter Weise (vgl. S. 782) die Konzentration der neutralen Micellen, erzeugen Kolloidionen, und ein Maximum der Katalyse könnte mit einem Maximum der Adsorption des H_2O_2 einem größtmöglichen Gehalt an neutralen Micellen zugehören.

Die Ähnlichkeit zwischen der Wirkung von Metallsolen und Enzymlösungen äußert sich auch bei Reaktionen anderer Art. So können nach *Bredig* und *Sommer*[1]) *Pt*- und *Ir*-Sol — viel weniger *Pd*- und *Au*-Sol — die Reaktion beschleunigen, auf die das *Schardingersche* Ferment der Milch wirkt; es ist dies die Reduktion von Formaldehyd durch Methylenblau.

Eine ähnliche Mannigfaltigkeit wie bei den Katalasen fanden *Abderhalden* und *Fodor*[2]) bei dem Zerfall von Polypeptiden unter dem Einfluß eines im Hefeauszug enthaltenen Ferments. Die Reaktion ist erster Ordnung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 34 (1910).
[2]) Fermentforschung **1**, 533 (1916); **2**, 74 (1917).

in neutraler Lösung — es wurde stets bei konstanter H'-Ionenkonzentration in Puffergemischen gearbeitet —, in saurer Lösung stiegen die Konstanten erster Ordnung an, in alkalischer nahmen sie ab. In saurer Lösung konnte aber der Verlauf befriedigend auf Grund der Gleichung (1) wiedergegeben werden, man hätte also mit einer Adsorption des Peptids an dem Ferment zu rechnen. Das Auftreten einer Reaktion erster Ordnung in neutraler Lösung deuten die genannten Forscher damit, daß ja der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ auch den Wert 1 annehmen kann — bei der Adsorption von Peptiden an Kohle in verdünnter Lösung wurde dies mehrfach beobachtet — und Gleichung (1) geht dann in eine Reaktionsgleichung erster Ordnung über. Die Abnahme der Konstanten erster Ordnung in alkalischer Lösung wird auf Grund eines Alterns des Enzyms erklärt. Die starke Abhängigkeit von der H'- und OH'-Ionenkonzentration beruht wahrscheinlich auf der Bildung kolloider Ionen und läßt auch einen erheblichen Einfluß der Hydratation erwarten. Damit stimmt eine merkliche und verwickelte Veränderung des Reaktionsverlaufs durch Neutralsalze[1]) überein; dabei ist die lyotrope Folge der Ionen erkennbar, aber dadurch verwischt, daß anscheinend mehrere Gleichgewichte durch die Salze verschoben werden. Da bei den Enzymen die Quellung, allgemein Hydratationsgleichgewichte, wichtig sind, versteht man, daß bei Fermentreaktionen auch der Ionenantagonismus zutage tritt[2]).

Ein weiteres Beispiel, bei dem sich der Einfluß der Adsorption deutlich bemerkbar macht, ist die von *Bodenstein* und *Dietz*[3]) untersuchte Reaktion eines im Pankreas enthaltenen fettspaltenden Enzyms, einer Lipase. Diese findet sich nicht in kolloider Lösung, sondern festhaftend am fein geriebenen Pankreas, das als quellbares Pulver in der Flüssigkeit durch kräftiges Rühren gleichförmig verteilt wurde. Sie verfolgten in amylalkoholischer Lösung die Bildung und den Zerfall von Amylbutyrat (in *n*-Buttersäure und *i*-Amylalkohol). Bei konstanter Konzentration von Alkohol und Wasser stellt sich ein Gleichgewicht ein, das sich durch eine Gleichung

$$\frac{(\text{Ester})^{\frac{1}{2}}}{(\text{Säure})} = K \qquad (2)$$

darstellen läßt. Hier soll wiederum durch die Umklammerung die Konzentration angedeutet werden. Die halbe Potenz der Esterkonzentration ist

[1]) *Abderhalden* u. *Fodor*, Fermentforschung **4**, 191 (1920).

[2]) *Neuschloß*, Pflüg. Arch. **181**, 45 (1920).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 605 (1906); ferner *Dietz*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **52**, 279 (1907).

offenbar damit zu erklären, daß sich das Gleichgewicht in einer Adsorptionsschicht einstellt und sich der Ester gemäß der Adsorptionsisotherme zwischen der Lösung und dem Pankreaspulver verteilt.

Merkwürdig ist, daß das Gleichgewicht, das sich unter dem Einfluß des Enzyms einstellt, bei einem Estergehalt von etwa 75% liegt, in homogener Lösung unter dem katalytischen Einfluß des H'-Ions dagegen bei etwa 85%. Dabei handelt es sich nicht etwa um falsche Gleichgewichte: Man erreicht vielmehr auch bei den Enzymen die Gleichgewichtswerte glatt von beiden Seiten. Dies Verhalten ist nicht notwendig im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre, denn das Fermentgleichgewicht unterscheidet sich von dem homogenen sicher dadurch, daß bei ihm Grenzflächenkräfte von Einfluß sind. Abgesehen von der Adsorption des Esters äußert sich dies noch darin, daß das Pankreaspulver merklich quillt. Es ist also auch die Verteilung des Wassers zwischen Flüssigkeit und Fermentträger von kapillarchemischen Wirkungen beeinflußt. Diese Oberflächeneinflüsse können sehr wohl genügen, eine solche Verschiebung des Gleichgewichts in der Flüssigkeit herbeizuführen, denn wie aus seiner Lage hervorgeht, ist die zur Verschiebung des Gleichgewichts erforderliche Arbeit klein[1]).

Die Geschwindigkeit der Esterbildung und des Esterzerfalls entspricht dem, was die Gleichgewichtsgleichung (2) voraussehen läßt. So kann man die Esterbildung durch eine Gleichung

$$\frac{d\,(\text{Ester})}{dt} = k_1\,(\text{Säure}) - k_2\,(\text{Ester})^{\frac{1}{2}} \qquad (3)$$

gut wiedergeben. Sie besagt, daß für die Reaktionsgeschwindigkeit die adsorbierte Menge Ester maßgebend ist; es wird also angenommen, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht schnell einstellt, verglichen mit der Geschwindigkeit der im Adsorptionsraume sich abspielenden chemischen Reaktion.

Man wird voraussichtlich den zeitlichen Verlauf vieler anderer Enzymreaktionen, deren Verlauf man durch oft recht verwickelte Reaktionsgleichungen wiedergegeben hat, mit Hilfe kapillarchemischer Vorgänge erfolgreich deuten können. So begegnet man Fällen, die den bei den Katalasen erörterten ähneln, daß nämlich unter gewissen Grenzbedingungen eine Gleichung erster Ordnung gilt, von der aber erhebliche Abweichungen auftreten, sobald man den Bereich der Temperaturen, der Konzentrationen usw. weiter ausdehnt. Es sei hier nur noch auf die Darstellung der Enzym-

[1]) Siehe hierüber auch die Bemerkung von *Haber* bei *R. O. Herzog* in *Oppenheimer*, Die Fermente. S. 937—938.

reaktionen in dem obenerwähnten Buche *Hedins*[1]) hingewiesen. Immer wieder betrachtet er das Ferment als kolloid gelöst, zieht die Adsorption des Substrats am Ferment in Betracht, und ist das Substrat selbst kolloid, so denkt er an die meist nicht umkehrbaren Adsorptionsverbindungen zwischen zwei Kolloiden. Bezüglich des weiteren zeitlichen Verlaufs bevorzugt er die Auffassung, daß diese Adsorption schnell verläuft, daß Diffusionsvorgänge zurücktreten, und daß es in erster Linie auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen im Adsorptionsraume ankommt. Man wird aber, glaube ich, Diffusionsvorgänge, namentlich solche durch Adsorptionsschichten hindurch, nicht ohne weiteres ausschließen dürfen. So wurde gelegentlich bei der Kinetik der Oxydation des Phenylthioharnstoffs an Blutkohle[2]), die sich durchaus als Diffusionsvorgang deuten ließ, darauf hingewiesen, daß sich ihr Verlauf durch die sog. *Schützsche* Regel wiedergeben läßt, die bei so vielen Enzymvorgängen als gültig gefunden worden ist. Sie besagt, daß der Umsatz proportional ist der Wurzel aus der Zeit und aus der Enzymkonzentration. Die Ähnlichkeit ist vielleicht mehr als bloß äußerlich[3]).

Ein wichtiges Mittel, um Enzymvorgänge — ganz allgemein Reaktionen unter biologischen Bedingungen — zu kennzeichnen und festzustellen, unter welchen Voraussetzungen sie verlaufen, besteht darin, daß man die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Fremdstoffen untersucht. Es sind namentlich die hemmend wirkenden Stoffe, auf die es ankommt. Man kann mit *O. Warburg*[4]) die unspezifischen kapillaraktiven Stoffe von den spezifischen, wie Blausäure, Kohlenoxyd u. a., unterscheiden. Wie die kapillaraktiven Stoffe gemäß der *Traubeschen* Regel mit dem Anwachsen in der homologen Reihe immer stärker eine Reihe von Adsorptionsreaktionen hemmen können, wurde schon auf S. 310 erörtert. Beobachtet man also eine derartige Wirkung kapillaraktiver Stoffe, so kann man umgekehrt daraus schließen, daß die Reaktion an einer Grenzfläche verläuft. *O. Warburg, Meyerhof* u. a. haben diesen Grundsatz mit Erfolg in verschiedener Richtung angewandt. So konnte *Meyerhof*[5]) nachweisen, daß die Wirkung des Invertins durch Urethane entsprechend der *Traubeschen* Regel gehemmt wird, während in homogener Lösung, bei der Inversion

---

[1]) Loc. cit. S. 1048.

[2]) Siehe *Freundlich* u. *Bjercke*, Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 38 (1916).

[3]) Bezüglich einer anderen Erklärung der *Schützschen* Regel siehe *Arrhenius* [Meddel. f. Nobel-Institut. **1**, Nr. 9 (1908)].

[4]) Ergebn. d. Physiol. **14**, 290 (1914).

[5]) Pflüg. Archiv **157**, 251 (1914).

des Rohrzuckers durch $H^{\cdot}$-Ionen, diese Stoffe ohne Einfluß waren. Danach ist anzunehmen, daß sich selbst bei diesem Enzym, das wahrscheinlich kein sehr großes Molargewicht hat (vgl. S. 752), der Vorgang an einer Grenzfläche abspielt. Und *O. Warburg*[1]) hat auf diesem Wege für eine Reihe wichtiger biologischer Vorgänge, wie die Atmung, die Kohlensäureassimilation, gezeigt, daß sie an Grenzflächen verlaufen. Die nachfolgende Tabelle lehrt, wie weitgehend die *Traubesche* Regel bestätigt wird, und wie deutlich sich die starke Kapillaraktivität aromatischer Stoffe bemerkbar macht. Die angegebenen Konzentrationen an hemmendem Stoff sind solche, bei denen die Gärung um 50%, die Atmung von Vogelblutzellen um 30—70% herabgesetzt wird.

Tabelle 188.

Hemmung biologischer Vorgänge durch kapillaraktive Stoffe[2]).

Stoff	Konzentration (Millimol i. L.), die eine Gärungshemmung von etwa 50% in lebenden Hefezellen hervorruft	Konzentration (Millimol i. L.), die eine Atmungshemmung von etwa 30—70% in lebenden Vogelblutzellen hervorruft
Äthylurethan . .	404	393
Propylurethan .	194	99
Isobutylurethan .	60	43
Phenylurethan .	7,3	4,3

Es stellte sich weiter heraus, daß die Empfindlichkeit verschiedener Reaktionen gegenüber diesen Einflüssen sehr verschieden ist. So erwies sich die Kohlensäureassimilation als besonders empfindlich gegenüber der Hemmung durch Urethane, viel empfindlicher als die Atmung; ja die Konzentrationen, die noch gerade wirkten, waren kleiner als die bei der Narkose wirksamen, die schon als besonders klein galten[3]).

Auch die Hemmung durch Blausäure wurde von *O. Warburg* bei diesen Reaktionen verfolgt. Er nimmt als Ursache für diese Wirkung an, daß dabei an den Grenzflächen vorhandene Schwermetallatome als komplexe Zyanide locker gebunden werden, und so ein von ihnen ursprünglich ausgehender beschleunigender Einfluß beseitigt wird (vgl. auch S. 315). Die

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **69**, 452 (1910); Ergebnis d. Physiol. **14**, 253 (1914); Biochem. Zeitschr. **100**, 230 (1919); **103**, 188 (1920).

[2]) *O. Warburg*, Ergebn. d. Physiol. **14**, 295 (1914).

[3]) *O. Warburg*, Biochem. Zeitschr. **100**, 264 u. folg. (1919).

Empfindlichkeit gegenüber der Blausäure ist gleichfalls bei den verschiedenen Reaktionen sehr verschieden. Dies, wie die eben erwähnte starke Empfindlichkeit gegen kapillaraktive Stoffe, macht es möglich, das oft sehr verwickelte Netz ineinandergreifender biologischer Vorgänge zu entwirren, indem man die eine durch einen geeigneten Zusatz eines hemmenden Stoffes völlig abbremst, während die andere noch vor sich geht.

Übrigens vollzieht sich die gleichzeitige Hemmung durch einen kapillaraktiven Stoff und durch Blausäure bei der Atmung von Vogelblutzellen durchaus so, wie man erwarten sollte, falls man es mit einer verdrängenden Adsorption zweier Stoffe zu tun hätte, wobei der eine Stoff, der kapillaraktive, in viel größerer Konzentration vorhanden ist als der andere, die Blausäure. Die Hemmung war im Gemisch kleiner, als es der Summe entspricht, ja in manchen Fällen kleiner als die der Blausäure allein, weil diese durch den kapillaraktiven Stoff von der Grenzfläche verdrängt wurde, ohne daß dessen Konzentration schon genügte, um die Restvalenzstellen der wirksamen Schwermetallatome erfolgreich abzuschirmen[1]).

Eingehender ist die Konzentrationsfunktion, mit der die kapillaraktiven Stoffe wirken, nur in wenigen Fällen untersucht worden. *O. Warburg*[2]) fand, daß bei der Hemmung der Kohlensäureassimilation im Licht durch Phenylurethan die Hemmung als Funktion der Außenkonzentration des Phenylurethans der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme gehorcht, wie man es erwarten sollte, wenn es auf eine Grenzflächenwirkung ankommt.

Bei Enzymreaktionen hat *Rona*[3]) neuerdings gute Beispiele von ausgeprägten Konzentrationsabhängigkeiten beschrieben. So hemmt Chinin[3]) die Wirkung des Invertins auf Rohrzucker durchaus gemäß einer Adsorption: die relative Hemmung läßt sich in ihrer Abhängigkeit von der Chininkonzentration durch die gewöhnliche Adsorptionsisotherme darstellen, die Aufnahme erfolgt sehr rasch und umkehrbar, also auch unabhängig von der Reihenfolge des Zusammenmischens der Reaktionsteilnehmer; der Temperaturkoeffizient ist klein. Stark ist die Abhängigkeit von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration in der Lösung in dem Sinn, daß die Chininbase, möglicherweise in einer tautomeren Form, viel reichlicher adsorbierbar ist als die Chininsalze; in saurer Lösung ist die Hemmung entsprechend geringer. Die Abkömmlinge des Chinins — Optochin, Eucupin und Vuzin — verhalten sich wie jenes; der an der Grenzfläche

[1]) *O. Warburg*, Zeitschr. f. Physiol. **76**, 331 (1911); Ergebn. d. Physiol. **14**, 304 u. folg. (1914).

[2]) Biochem. Zeitschr. **103**, 196 u. folg. (1920).

[3]) *Rona* u. *E. Bloch*, Biochem. Zeitschr. **118**, 185 (1921).

Wasser - Luft oberflächenaktivste dieser Stoffe, das Vuzin, hemmt auch am stärksten.

Geht man zum Verhalten der spezifischen hemmenden Stoffe über, so würde man durchaus fehlgehen, wenn man etwa verallgemeinernd jede hemmende Wirkung durch Fremdstoffe als vorbildliche Adsorption ansähe; es ist vielmehr, wie meist bei den biologischen Vorgängen, jeder mögliche Fall auch wirklich vorhanden. So fanden *Rona* und *E. Bach*[1]) daß die Vergiftung des Invertins durch *m*- und *p*-Nitrophenol ein völlig anderes Gepräge hat: die Vergiftung des Enzyms erfolgt allmählich nach Art einer langsam verlaufenden, nicht umkehrbaren, chemischen Reaktion; die Abhängigkeit von der Konzentration ist durch einen Schwellenwert gekennzeichnet, unterhalb einer bestimmten Giftkonzentration ist keine Hemmung zu beobachten, sie tritt erst in einer genügend großen Konzentration auf und wächst dann einfach proportional dieser Konzentration; der Temperaturkoeffizient für 10° Temperaturunterschied beträgt 1,87. Alles entspricht einem chemischen Vorgang im eigentlichen Sinne — es sei an die Aufnahme der Pikrinsäure durch Diphenylamin erinnert (vgl. S. 321).

Daß die Vergiftung des Invertins durch Sublimat das Gepräge eines völlig umkehrbaren, chemischen Vorgangs hat, war schon durch *v. Euler* und *Svanberg*[2]) nachgewiesen worden.

Nicht minder groß sind die Unterschiede, wenn man zu anderen Enzymen übergeht, die auch in einer anderen Umgebung wirken. So ergab sich, daß die Beeinflussung einer im Blutserum von Menschen und Tieren enthaltenen Lipase durch Atoxyl[3]), Chinin[4]) und andere Stoffe ganz anderen Gesetzmäßigkeiten gehorcht als die des Invertins durch Chinin. Die Reaktion, die verfolgt wurde, war die Spaltung des Tributyrins. Für die Hemmung durch die Fremdstoffe galt nicht die Adsorptionsisotherme, sondern die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit nahm mit steigender Giftkonzentration ab, und zwar proportional dem Logarithmus dieser Konzentration. Die Reihenfolge, in der man die Reaktionsteilnehmer vermischte, beeinflußte die Größe der Hemmung sehr; sie war beträchtlicher, wenn der Fremdstoff als erster an die Enzymoberfläche gelangte. Es ist wahrscheinlich, daß sich in dieser Verschiedenheit weniger ein Unterschied zwischen den beiden Fermenten äußert als der Unterschied in der Umgebung, in der sich die Reaktion abspielt: Bei dem Invertin in verhältnis-

[1]) Biochem. Zeitschr. **118**, 232 (1921).
[2]) Arch. f. Kemi, Mineral. och Geol. **7**, Nr. 27 (1920).
[3]) *Rona* u. *E. Bach*, Biochem. Zeitschr. **111**, 166 (1920).
[4]) *Rona* u. Frl. *Reinicke*, ebendort **118**, 213 (1921).

mäßig reiner Lösung, ungestört durch andere Kolloide, bei der Lipase im Serum, einer Lösung, reich an anderen Kolloiden und Fremdstoffen. Die Verteilung des Giftes zwischen dem Enzym und den anderen Kolloiden, oder Schutzwirkungen, die die anderen Kolloide auf das Enzym ausüben, sind vielleicht die Ursache dafür, daß die Hemmung durch Fremdstoffe bei der Lipase so sehr verschieden ist von der bei dem Invertin.

Da die Fermente selbst auch an Grenzflächen adsorbiert werden, so werden die Verhältnisse, wie sie z. B. in den Zellen herrschen können, dadurch sehr mannigfaltig, daß infolge der Adsorption der Enzyme an Grenzflächen, etwa an den Strukturelementen der Zellen, die fermentativen Vorgänge stark beeinflußt werden können. Die Zahl der Möglichkeiten ist groß: Dadurch, daß das Ferment infolge der Adsorption weitgehend aus der Lösung entfernt wird, kann die Geschwindigkeit des fermentativen Vorgangs gehemmt werden, wenn das Substrat unter diesen Umständen nicht an das adsorbierte Enzym gelangen kann, etwa weil es nicht adsorbiert wird. Anderseits kann der Verlauf des Vorgangs auch beschleunigt werden, wenn das Substrat gleichfalls adsorbiert wird, und Enzym und Substrat im Adsorptionsraum schneller reagieren. — Man erinnere sich in diesem Zusammenhang des beschleunigten Zerfalls von H_2O_2 bei gleichzeitiger Anwesenheit von Metallsalzen an Glasflächen (vgl. S. 306).

Hedin[1]) hat Versuche in dieser Richtung angestellt, so über die Einwirkung von Kohle auf die Zersetzung des Kaseins durch Trypsin und auf die Gerinnung der Milch durch Lab. In beiden Fällen trat eine Hemmung durch die Adsorption des Enzyms an der Kohle ein. Da hier die Adsorption nicht oder nur beschränkt umkehrbar ist (vgl. S. 738), so macht die Reihenfolge, in der die reagierenden Stoffe vermengt werden, viel aus: Die Hemmung ist größer, wenn Kohle und Enzym zuerst gemischt werden, weil das nachträglich zugesetzte Substrat nur verhältnismäßig wenig Enzym wieder zu verdrängen vermag, während, wenn man Kohle und Substrat zuerst vermengt, mehr Enzym in der Lösung verbleibt. Etwas Ferment wird aber meist auch bei nachträglichem Zusatz von der Kohleoberfläche verdrängt. Ebenso wie das Substrat dies tut, tun es gleichfalls, wie leicht verständlich, andere stark adsorbierbare Stoffe, wie Saponine u. dgl.[2]). Auch die Hemmung, die Enzymreaktionen durch Serum und durch die Anwesenheit anderer Eiweißstoffe erfahren, erklärt *Hedin* auf Grund einer derartigen Entfernung des Enzyms aus der Lösung durch Adsorption.

[1]) Biochem. Journ. **1**, 484 (1906); **2**, 81 (1906); Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 85 (1909); **63**, 143 (1909).

[2]) *Jahnson-Blohm*, Zeitschr. f. physiol. Chemie **82**, 178 (1912).

Dagegen kann es sich bei Erscheinungen, die *O. Warburg*[1]) untersucht hat, um den zweiten Fall handeln. Er machte darauf aufmerksam, daß für manche Vorgänge, wie die alkoholische Gärung und die Atmung verschiedener Zellen, die Struktur der Zellen bedeutsam ist: Zerstört man sie, etwa durch Zerreiben mit Sand, so werden die genannten Vorgänge stark verlangsamt; es ist danach wahrscheinlich, daß, etwa bei der Gärung, der Zucker in den Zellen, wo das wirksame Enzymgemisch, die Zymase, an den Strukturteilen adsorbiert ist, rascher zersetzt wird, als wenn er nur mit der kolloid gelösten Zymase zusammentrifft.

B. Nebel und Rauche.

Ein Nebel ist eindeutig als ein disperses Gebilde gegeben, dessen Dispersionsmittel gasförmig, dessen disperse Phase flüssig ist. Man wird keinen grundsätzlichen Unterschied dazwischen machen, ob die Tropfen der dispersen Phase ausschließlich ultramikroskopisch sind oder auch etwas gröber; sehr viel größer können sie nicht sein, weil sonst die Beständigkeit des Nebels gering wird.

Ein Rauch ist ein Nebel, dessen Teilchen fest sind, und zwar entweder amorph- oder kristallinisch-fest. Die Verschiedenheit im Verhalten von Nebeln und Rauchen ist so gering, daß sie zweckmäßig gemeinsam betrachtet werden.

Bedingungen für die Entstehung von Nebeln und Rauchen und ihre Herstellung.

Wie bei den kolloiden Lösungen, kann man auch hier zwei Verfahren zur Herstellung von Nebeln und Rauchen unterscheiden: Kondensations- und Dispersionsverfahren. Bei den Kondensationsverfahren hat man entweder die Verdichtung eines übersättigten Dampfes oder die Bildung einer Flüssigkeit durch eine chemische Reaktion im Gasraum. Auf dem ersten Wege wird man grundsätzlich jeden Stoff, der sich genügend rasch und reichlich verdampfen läßt, vernebeln können.

Damit sich aus einem übersättigten Dampf Tröpfchen ausscheiden, müssen Keime vorhanden sein oder sich bilden. Bezüglich der Keimbildungsgeschwindigkeit herrschen ähnliche Bedingungen wie in über-

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **70**, 413 (1911); Pflüg. Archiv **145**, 277 (1912); eine zusammenfassende Darstellung: Ergebn. d. Physiol. **14**, 313 u. folg. (1914).

sättigten Lösungen: Ist die Übersättigung des Dampfes gering, die Temperatur also nur wenig niedriger als die Sättigungstemperatur, so ist auch die Keimbildungsgeschwindigkeit so klein, daß sich von selbst kein Nebel bildet; man muß, um ihn entstehen zu lassen, künstliche Keime erzeugen. Bei starker Übersättigung und entsprechend großer Abkühlung des Dampfes ist die Keimbildungsgeschwindigkeit so groß, daß sich von selbst Keime bilden und ein Nebel entsteht.

Mehr als über die eigentliche Keimbildungsgeschwindigkeit in Nebeln weiß man über die Natur der Gebilde, die, von außen in den übersättigten Dampf gebracht, als Keime wirken können, und über die Bedingungen, unter denen sie es tun. Es sind drei Gruppen derartiger Keimbildner zu nennen: Staub, gewisse chemische Stoffe und Elektrizitätsträger. Ehe auf sie im einzelnen eingegangen wird, seien die Verfahren erörtert, mit denen man die Nebelbildung zweckmäßig untersuchen kann.

Handlich und sehr empfindlich, wenn auch mehr qualitativ, ist das von *R. v. Helmholtz*[1]) zuerst beschriebene Dampfstrahlphänomen. Man läßt Wasser in einem Gefäß heftig sieden und den Dampf aus einer 1—2 mm weiten Öffnung als Strahl in den zu untersuchenden Luftraum austreten, wobei zu vermeiden ist, daß er durch die Flamme erhitzt wird. Der Dampfstrahl wird gegen einen dunklen Hintergrund betrachtet, so daß möglichst seitlich abgebeugtes Licht ins Auge gelangt. In einiger Entfernung von der Austrittsstelle wird der Dampf infolge der Abkühlung merklich übersättigt sein, aber nicht so stark, daß von selbst erhebliche Nebelbildung statthat. Unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen der Zimmerluft hebt sich der Strahl nur undeutlich schwach grau vom Hintergrund ab. Bringt man an die Stelle, wo er infolge der Übersättigung empfindlich ist, Nebelkerne, so verwandelt sich sein Aussehen völlig: Er wird entweder dicht grauweiß oder zeigt mannigfache Farben. Dies verschiedene Aussehen hängt von der verschiedenen Größe und Gleichförmigkeit der Tröpfchen ab, worauf später (vgl. S. 1064) näher eingegangen wird. Von Nebelkernen, die in dieser Weise erkannt werden können, seien nur folgende erwähnt: Feiner Staub, konzentrierte Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, wenn erhitzt und namentlich wenn sie mit Ammoniak reagieren, sich bildendes oder zerfallendes Ozon, Luft, die über sich oxydierenden Phosphor oder über frische Schnittflächen von Natrium und Kalium geleitet worden ist, Chlor, das mit ultraviolettem Licht bestrahlt worden ist, ganz allgemein Luft, die Elektrizitätsträger enthält, also Flam-

[1]) Wied. Ann. **32**, 1 (1887); *R. v. Helmholtz* u. *Richarz*, ebendort **40**, 161 (1890).

mengase, dann solche, die von elektrischen Funken durchschlagen wurde oder mit Röntgen-, α-, β- und γ-Strahlen durchleuchtet worden ist, u. a. m.[1]).

Zahlenmäßige Ergebnisse und schärfere Unterschiede im Verhalten verschiedener Nebelkerne erzielt man, wenn man an Stelle der unbestimmten Übersättigung des Dampfstrahls mit einer bestimmten und veränderbaren Übersättigung arbeitet, wie es zuerst *C. T. R. Wilson*[2]) getan hat. Er ließ ein mit Wasserdampf gesättigtes Luftvolum bekannter Größe sich rasch adiabatisch auf größere, gleichfalls meßbare Volume ausdehnen. Da auch die Anfangstemperatur T_1 bekannt war, so kann man auf Grund der Formel für die adiabatische Ausdehnung

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1} \tag{1}$$

(k ist gleich $\frac{c_p}{c_v}$ dem Verhältnis der spezifischen Wärmen) die Temperatur T_2 nach der adiabatischen Ausdehnung berechnen und daraus die dann herrschende Dampfdichte ϱ_2 nach der Aufhebung der Übersättigung. Die Dampfdichte ϱ' vor dem Aufheben der Übersättigung unterscheidet sich nur dadurch von der bei der Temperatur T_1 herrschenden ϱ_1, daß sich das Volum geändert hat; es ist

$$\frac{\varrho'}{\varrho_1} = \frac{v_1}{v_2}. \tag{2}$$

Nennt man Übersättigung S das Verhältnis $\frac{\varrho'}{\varrho_2}$ und berücksichtigt man, daß bei Gültigkeit der Gasgesetze

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1} \tag{3}$$

ist, so ergibt sich aus (1), (2) und (3)

$$S = \frac{\varrho'}{\varrho_2} = \frac{\varrho_1}{\varrho_2} \cdot \frac{v_1}{v_2} = \frac{p_1 T_2 v_1}{p_2 T_1 v_2} = \frac{p_1}{p_2}\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^k. \tag{4}$$

p_1 und p_2 sind die Dampfdrucke des Wasserdampfes bei der Temperatur T_1 und T_2.

Benutzt man zu solchen Versuchen gewöhnliche, nicht besonders von Staub befreite Luft, so genügt zunächst eine sehr kleine Übersättigung,

---

[1]) Es sei bezüglich Einzelheiten dieses Abschnitts namentlich auf die Arbeit von *Przibram* verwiesen [Jahrb. d. Radioaktivität **8**, 285 (1911)]; ferner auf *Townsend* in *Marx*, Handbuch der Radiologie. Leipzig 1920. S. 193 u. folg.

[2]) Phil. Trans. Roy. Soc. **189**, A, 265 (1897); **192**, 403 (1899); **193**, 289 (1899).

um Nebel zu erzeugen; es ist der Staub, dessen Teilchen als Nebelkerne wirken. Wiederholt man diese geringe Entspannung mehrfach und läßt den jedesmal sich bildenden Nebel sich absetzen, so gelingt es bald nicht mehr, durch solche geringe Entspannungen Nebel zu erzeugen; die Luft ist von Staub befreit. Man muß eine viel erheblichere Volumvergrößerung hervorrufen, ein Verhältnis der Volume wie 1,25 : 1, eine Übersättigung von etwa 4,2 (bei einer Anfangstemperatur von 15—28°), damit wieder eine Verdichtung statthat. Es entstehen dann verhältnismäßig wenige, aber größere Tropfen — *C. T. R. Wilson* schätzt etwa 100 auf den Kubikzentimeter —, die sich wie ein Regenschauer in einigen Sekunden senken; die Zahl der Kerne ist also klein. Dies Verhalten bleibt gleich, wenn man nach dem Absetzen der Tropfen den Versuch wiederholt. Man hat es also mit Kernen zu tun, wie sie sich wohl der wahren Keimbildungsgeschwindigkeit entsprechend bilden. Bis zu einem Volumenverhältnis von 1,37 : 1, einer Übersättigung von etwa 8, ändert sich an der Erscheinung nichts merklich. Sind die Übersättigungen noch größer, so ändert sich das Bild auffallend und rasch. Es bildet sich ein starker Nebel, der sich im Laufe einer Minute oder in noch längerer Zeit absetzt. Er zeigt, namentlich in der Durchsicht betrachtet, ausgesprochene Farben, die sich bei steigender Übersättigung von Tiefgrün über Rötlich nach Grünlichweiß verändern, wie die nachfolgende Tabelle erkennen läßt.

Tabelle 189.

Farbe der Nebel bei größerer Übersättigung.

Volumverhältnis $\frac{v_2}{v_1}$	Farbe	
1,408	Leuchtend grün	
1,412	» »	
1,414	» »	
1,419	Blaugrün	Gebiet des empfindlichen Farbenübergangs
1,422	Purpur	
1,424	Leuchtend rot	
1,426	Rot	
1,429	»	
1,434	Rötlich	
1,437	Rötlichweiß	
1,453	Grünlichweiß	
1,458	»	

Oberhalb eines Volumverhältnisses von 1,37 wird also die Zahl der Kerne sehr viel größer und nimmt, soweit die Versuche reichen, immer

noch mehr zu. Bei dem Volumverhältnis der »empfindlichen Farben« von 1,42 berechnet *Wilson* rund 10^8 Tröpfchen auf 1 ccm.

Die Erscheinungen sind nicht merklich verschieden, wenn man statt Luft Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure oder Chlor verwendet, nur daß man z. B. für Chlor nicht die Gasgesetze als gültig ansehen darf und die Übersättigung nicht so einfach berechnen kann. Auch scheint die Zahl der Teilchen beim Chlor im Gebiet der großtropfigen Verdichtung größer zu sein. Auffallend anders verhält sich Wasserstoff. Auch hier die feintropfige Verdichtung oberhalb eines Volumverhältnisses von 1,37; aber zwischen 1,25 und 1,37 fehlt die großtropfige Verdichtung so gut wie völlig. Die Tropfen, die sich oberhalb 1,30 bilden, sind so vereinzelt, daß man an zufällige Verunreinigungen zu denken geneigt ist. Es hat danach den Anschein, als nähme die Keimbildungsgeschwindigkeit erst oberhalb 1,37 größere Werte an. An der Verdichtung bei kleineren Übersättigungen sind also wohl die Moleküle des Gases wesentlich mitbeteiligt, vielleicht indem sie Keimen von an und für sich zu geringer Lebensdauer eine größere Beständigkeit verleihen, indem sie an ihnen adsorbiert werden. Wasserstoff wird so schwach adsorbiert, daß er hierzu nicht imstande ist. Trifft dies zu, so müßte Helium in dieser Hinsicht den Wasserstoff noch übertreffen. Ob bei noch größeren Übersättigungen und tieferen Temperaturen die Keimbildungsgeschwindigkeit wieder abnimmt, wie bei der Bildung fester Keime in Flüssigkeiten (vgl. S. 437), steht noch dahin.

Für die von außen hereingebrachten Kerne ist gleichfalls der Grad der Übersättigung wichtig. Feiner Staub und die oben als wirksam genannten chemischen Stoffe bedingen eine Verdichtung auch bei kleiner Übersättigung. Der Einfluß des Staubes wird verständlich, wenn man folgendes bedenkt: Daß überhaupt eine gewisse Übersättigung erforderlich ist, damit eine Verdichtung eintritt, beruht nicht bloß auf einer zu geringen Keimbildungsgeschwindigkeit, sondern — wie schon auf S. 61 erörtert wurde — darauf, daß die etwa zuerst entstandenen, sehr kleinen Tropfen wegen ihrer stark konvexen Oberfläche einen zu großen Dampfdruck haben und bei der kleinen Übersättigung gar nicht beständig sind. Auf den Staubkörnern hat man dagegen, vorausgesetzt, daß sie benetzbar sind, viel weniger konvexe Flächen, ja selbst konkave; an diesen Flächen von niedrigem Dampfdruck kann sich Flüssigkeit aus dem übersättigten Dampf ausscheiden. Es sei daran erinnert, daß an einer benetzbaren Fläche der Taupunkt bei einer höheren Temperatur liegt als der Sättigungspunkt (vgl. S. 221).

Die wirksamen chemischen Stoffe sind solche, die mit Wasser Lösungen

von sehr niedrigem Dampfdruck geben. Sie bilden daher mit den Molekülen des Dampfes bald verhältnismäßig große Tröpfchen von kleinem Dampfdruck, an denen sich weiter der Dampf bei geringer Übersättigung leicht abscheiden kann.

Wesentlich anders verhalten sich als Kerne die Elektrizitätsträger, die man durch Röntgenstrahlen, durch die Strahlen radioaktiver Stoffe usw. erzeugen kann. Eine kleine Übersättigung genügt nicht, damit sie wirksam sind. Erst bei einer Übersättigung von etwa 4—8, einem Volumverhältnis von 1,25—1,37, ist dies der Fall; der erzeugte Nebel hat ganz das großtropfige Gepräge wie sonst auch in diesem Übersättigungsbereich, nur daß entsprechend der Ionisation die Zahl der gebildeten Tröpfchen viel größer ist.

Der Einfluß der Elektrizitätsträger läßt sich weitgehend erklären, wenn man mit *J. J. Thomson*[1]) die Theorie des Dampfdruckes kleiner Tröpfchen auf den Fall ausdehnt, daß die Tröpfchen freie elektrische Ladungen tragen. Qualitativ leuchtet ein, daß die elektrische Ladung der Oberflächenspannung entgegenwirken muß: Die Ladung sucht die Moleküle des Tröpfchens voneinander zu entfernen, die Oberfläche zu vergrößern, den Dampfdruck zu erniedrigen, während die Oberflächenspannung den entgegengesetzten Einfluß ausübt. Quantitativ ergibt sich statt der auf S. 62 erwähnten Formel

$$\ln \frac{p_\omega}{p} = \frac{2\sigma M}{RT\varrho r} \tag{5}$$

eine Gleichung

$$\ln \frac{p_\omega}{p} = \frac{M}{RT\varrho}\left\{\frac{2\sigma}{r} - \frac{e^2}{8\pi r^4}\right\}, \tag{6}$$

in der e die Ladung des Tröpfchens ist. In Kurve 1 der Fig. 147 ist Gleichung (5), in Kurve 2 Gleichung (6) dargestellt für den Fall, daß das Tröpfchen ein Elektron trägt; die Abszissen sind die Radien r, die Ordinaten die Verhältnisse $\frac{p_\omega}{p}$. Bei einem Werte r_1, für den die Gleichung

$$r_1 = \sqrt[3]{\frac{e^2}{16\pi\sigma}}$$

gilt, ist der Dampfdruck des geladenen Tröpfchens gleich dem der ebenen Flüssigkeitsfläche p. Derartige Tröpfchen können sich aber nicht bilden, weil dort die p-r-Kurve ansteigt: Mit wachsender Teilchengröße steigt der Dampfdruck, das Verdampfen wird begünstigt. Ein regelmäßiges Weiter-

[1]) Conduction of Electricity through Gases. 1903. S. 149 u. folg. Ferner *Przibram*, Jahrb. d. Radioaktivität **8**, 285 (1911).

wachsen ist erst möglich[1]), wenn der Dampfdruck mit wachsender Teilchengröße sinkt, wenn also r_m, der maximale Wert von r, überschritten ist; für diesen hat man

$$r_m = \sqrt[3]{\frac{e^2}{4\pi\sigma}}.$$

Der r_m zugehörende Dampfdruck beträgt für $e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ das 4,2fache des über einer ebenen Oberfläche herrschenden. Er entspricht also einer 4,2fachen Übersättigung, was mit den Ergebnissen von *Wilson* gut übereinstimmt.

Die Übereinstimmung bleibt nicht so gut, wenn man das Verhalten organischer Flüssigkeiten in der gleichen Richtung untersucht, ferner bleibt zu erklären, weshalb sich stets auch beim Wasserdampf positive

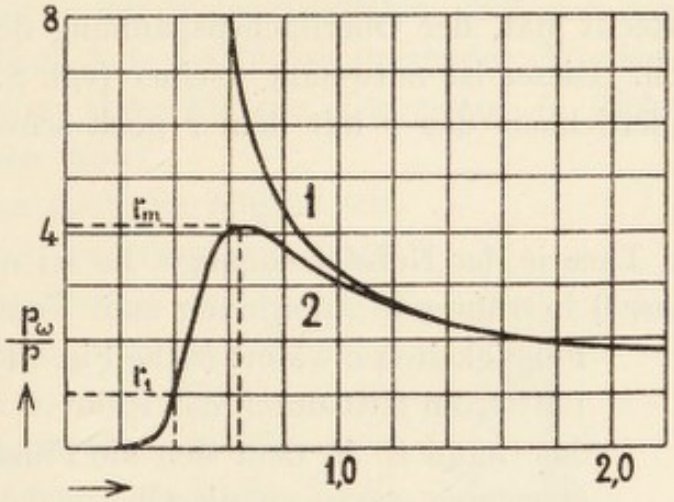


Fig. 147. Abhängigkeit des Dampfdrucks kleiner Tropfen von der Teilchengröße und der elektrischen Ladung.

und negative Gasionen unterscheiden[2]); die Übersättigung von 4,2 bezieht sich auf negative Gasionen, die positiven erfordern eine etwa sechsfache Übersättigung. Es müssen also noch spezifische Einflüsse und die Natur der Elektrizitätsträger berücksichtigt werden, vielleicht um so mehr, je eingehender man die unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Träger untersucht. So ist unter anderem durch die Arbeiten von *Lenard* und *Ramsauer*[3]) bekannt, daß ultraviolettes Licht unter bestimmten Umständen in Gasen Kerne erzeugt, die wie Staub oder chemische Kerne schon bei kleinen Übersättigungen wirken. Voraussetzung ist die An-

[1]) Über die Geschwindigkeit des Weiterwachsens von Tropfen in einem übersättigten Dampf siehe *Mache*, Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **109**, IIa, 793 (1900).

[2]) *Przibram*, Jahrb. d. Radioaktivität, S. 295 u. folg. (1911).

[3]) Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss., 1910, 32. Abh. 1911, 16. u. 24. Abh.

wesenheit von gewissen Dampfspuren — die sich durch flüssige Luft entfernen lassen — wie Wasser, Ammoniak u. a. Wahrscheinlich entstehen unter dem Einfluß des ultravioletten Lichts Kerne, die aus chemisch wirkenden Stoffen, wie Wasserstoffsuperoxyd, Stickoxyd u. dgl. m., bestehen. Wiederum ist die Natur der Gase bedeutsam, insofern als in Wasserstoff diese Wirkungen sehr gering sind. Große Kerne entstehen nach *Owen* und *Hughes*[1]), wenn man ein Gas unter eine gewisse konstante niedrige Temperatur abkühlt. Beim Erwärmen auf die Versuchstemperatur vermag ein derart vorgekühltes Gas auch bei kleinen Übersättigungen die Verdichtung auszulösen.

Übrigens ist zu bedenken, daß die *Thomsonsche* Theorie der Wirkung der Elektrizitätsträger insofern lückenhaft ist, als man ja bei diesen äußerst kleinen Tropfengrößen — es beträgt z. B. r_m im erwähnten Fall nur 0,63 $\mu\mu$ — kein Recht hat, der Oberflächenspannung den gewöhnlichen Wert zuzuschreiben. Dieser ist notwendig kleiner (vgl. S. 63); aber man kann diese Veränderlichkeit des σ mit dem r noch schwer zahlenmäßig berücksichtigen.

Soviel über die Theorie der Nebelerzeugung. Es sei noch eine zweckmäßige, von *Regener*[2]) herrührende Anordnung zum Vernebeln flüchtiger Flüssigkeiten erwähnt (siehe Fig. 148): Ein erhitzter Luftstrom tritt durch das Rohr *A* ein und umspült das Gefäß *B*, in dem sich die Flüssigkeit befindet; er gelangt dann auf die Oberfläche der Flüssigkeit und nimmt den Dampf mit sich durch das Rohr *C*, in dem durch eine Anzahl elektrischer Funken die Verdichtung des übersättigten Dampfes bewirkt wird. Von dort gelangt der Nebel zur weiteren Untersuchung in ein größeres Vorratsgefäß.

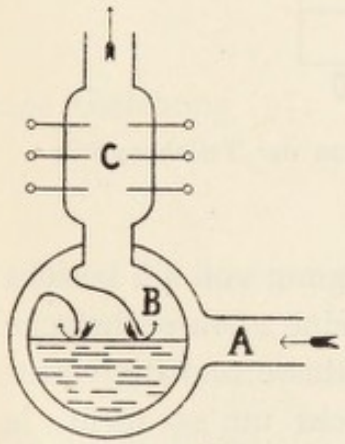


Fig. 148.

Bei vielen chemischen Reaktionen treten Nebel oder Rauche auf, wenn die Reaktionsprodukte dieser Gasreaktionen aus schwerflüchtigen Flüssigkeiten oder festen Stoffen bestehen. Die Nebelbildung bei der Schwefelsäurefabrikation ist bekannt, ebenso die Rauchbildung bei vielen Verbrennungsvorgängen. *Tyndall*[3]) hat schöne, gleichförmige Nebel bei

[1]) Phil. Mag. (6), **14**, 528 (1907); **15**, 746 (1908).

[2]) Diese und eine Reihe der nachfolgenden Angaben beruhen auf noch unveröffentlichten Versuchen, deren Mitteilung hier zu gestatten Herr Prof. *Regener* so liebenswürdig war.

[3]) Phil. Mag. (4), **37**, 384 (1869).

einigen photochemischen Gasreaktionen beobachtet, so beim Belichten von Gemischen von Butylnitrat und Salzsäure u. a. m.; *Radel*[1]) beim Belichten von feuchtem Chlorgas.

Auch Dispersionsverfahren sind zur Herstellung von Nebeln recht geeignet[1]). Man vernebelt die Flüssigkeit mit einem Zerstäuber. So lassen sich nicht bloß verhältnismäßig leicht bewegliche Flüssigkeiten vernebeln, sondern auch zähe Flüssigkeiten oder feste Stoffe, indem man nämlich ihre Lösungen in einer leicht flüchtigen, daher selbst keine Nebel gebenden Flüssigkeit zerstäubt, organische Stoffe etwa in einer benzolischen Lösung. Dadurch, daß man die Konzentration der Lösung verändert, hat man es in der Hand, auch die Dichte und Teilchengröße des Nebels zu verändern. Man kann sich einen recht wirksamen Zerstäuber in der Weise herstellen, daß man den aus einem gewöhnlichen Zerstäuber tretenden Tropfenstrahl gegen eine abgeschliffene Glasplatte *G* (siehe Fig. 149) schlagen läßt.

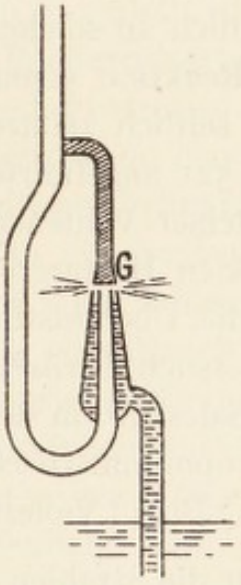


Fig. 149.

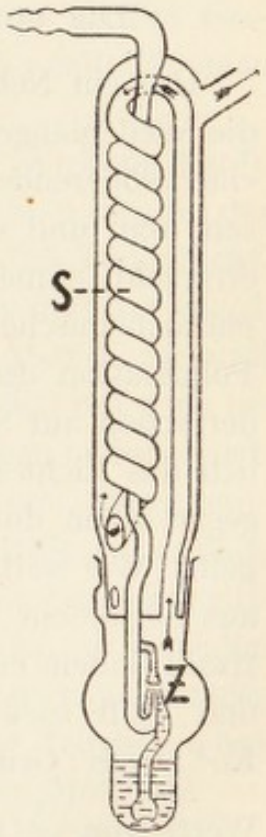


Fig. 150.

Hier hat man auch die Möglichkeit, einen ursprünglich polydispersen Nebel weitgehend monodispers zu machen, oder ihn wenigstens von allen Teilchen oberhalb einer gewissen Teilchengröße zu befreien. Nach *Regeners* Vorschlag leitet man zu diesem Zweck den Tröpfchenstrahl vom Zerstäuber *Z* mit genügender Geschwindigkeit durch eine eng gewundene Spirale *S* (vgl. Fig. 150). Durch die Zentrifugalkraft erhalten alle gröberen Teilchen eine solche Beschleunigung, daß sie infolge der erreichten Geschwindigkeit ausgeschleudert werden und an den Wänden der Spirale haften bleiben. Es läßt sich berechnen, daß man schon bei einer Geschwindigkeit des Luftstrahls von 10 m in der Sekunde und einem Spiralenradius von 1 cm eine Beschleunigung erzielt, die 1000mal so groß ist wie die des Erdfeldes. Ein Teilchen mit einem Radius von 100 $\mu\mu$, das im Erdfeld mit einer Geschwindigkeit von 0,003 cm in der Sekunde fällt, wird von dem *Regenerschen* Spiralzerstäuber bereits mit einer Geschwindigkeit von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 378 (1920).

0,3 cm in der Sekunde an die Wand geschleudert, die Trennung ist also weit wirksamer als die durch die Schwere bewirkte.

Der Umstand, daß Nebelteilchen durch eine Bewegung leicht an eine Wand ausgeschleudert werden, bringt es anderseits mit sich, daß irgendeine Bewegung einer Nebelmasse in einem Gefäß merklich ihren Gehalt an Teilchen verändern kann. Dies ist allein schon der Fall, wenn man einen Nebel in einem großen Gefäß durch ein Rührwerk gleichmäßig zu durchmischen sucht.

Flüssigkeiten und leicht flüchtige feste Stoffe werden auch vernebelt, wenn man sie in einem dünnwandigen Gefäß in einen Sprengstoff einbettet und diesen explodieren läßt.

Die optischen Eigenschaften der Nebel und Rauche.

Hat ein Nebel möglichst gleich große Tröpfchen, die klein sind gegen die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, und bestehen diese Tröpfchen aus einer isolierenden farblosen Flüssigkeit, so kann man das Tyndallphänomen sehr rein und stark beobachten. *Tyndall*[1]) hat es besonders an Nebeln erforscht, namentlich an solchen, die er, wie oben beschrieben, durch eine photochemische Reaktion erzeugt hatte. Man hat also die ausgeprägte Polarisation des seitlich zerstreuten Lichts und eine Farbe, wie sie aus der schon auf S. 521 angeführten Gleichung folgt. Es wird also namentlich das Licht kleiner Wellenlänge seitlich zerstreut, der Nebel erscheint gegen einen dunklen Hintergrund blau, im durchfallenden Licht rötlichgelb. Wie weit die Übereinstimmung mit der Theorie geht, erkennt man aus folgendem Versuch *Bocks*[2]). Er erzeugte einen blauen Wasserdampfstrahl, indem er Salzsäure in den Dampfstrahl hineinbrachte (vgl. S. 1062), und maß spektrophotometrisch folgende Verhältnisse der Intensitäten Rot : Gelb : Grün : Blau : Violett = 1 : 1,5 : 2,9 : 4,4 : 9,8, während sich die Werte von $\frac{1}{\lambda^4}$ für die Strahlen 700 $\mu\mu$, 590 $\mu\mu$, 540 $\mu\mu$, 470 $\mu\mu$ und 410 $\mu\mu$ wie 1 : 2 : 2,8 : 4,9 : 8,5 verhielten; die Übereinstimmung wäre besser, wenn Strahlen bestimmter Wellenlänge und nicht Spektralzonen verglichen worden wären. Dann ist es möglich, daß bei diesen Versuchen die Nebeltröpfchen zum Teil schon zu groß waren, also in der Nähe der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, was zur Abweichung von der Theorie führt.

Man kann das Tyndallmeter (vgl. S. 522) wie für Sole, so auch für Nebel

[1]) Loc. cit., S. 1068.
[2]) Wied. Ann. **68**, 674 (1899).

und Rauche verwenden[1]), und findet die gleiche Proportionalität der Intensität des Tyndallichts zum Gehalt des Nebels an Teilchen — vorausgesetzt, daß er gleichkörnig ist — wie dort[2]).

Die *Rayleighsche* Theorie des Tyndallphänomens setzt keine untere Grenze für die Teilchengröße voraus. Es folgt daraus, daß auch die Gasmoleküle das Licht in der gleichen Weise zerstreuen müssen. Die von ihnen hervorgerufene Wirkung ist erheblich kleiner als die durch die Nebeltröpfchen hervorgerufene, da ja die Intensität des zerstreuten Lichts nach Gleichung (2) S. 522 dem Quadrat des Teilchenvolums proportional anwächst. Daher ist es keine leichte Aufgabe, in Gasvolumen, wie sie in Laboratoriumsräumen möglich sind, das durch die Gasmoleküle bedingte Tyndallphänomen von dem Tyndallphänomen zu unterscheiden, das durch zufällig vorhandene Nebel- und Staubteilchen erzeugt wird. Bei so großen Gasräumen wie denen der Atmosphäre kann sich aber das Tyndallphänomen der Moleküle stark geltend machen.

In der Tat rührt die Farbe des Himmels von dieser Wirkung her[3]). Hierfür spricht nicht bloß der Umstand, daß der Himmel blau ist und der Polarisationszustand des Himmelslichts sich so verhält wie das Tyndallicht. Man könnte ja annehmen, daß die feinen Wassertröpfchen und der Staub in der Atmosphäre das Tyndallphänomen hervorrufen. Aber Farbe und Polarisationsverhältnisse bleiben unverändert, wenn man sich um 2000 bis 3000 m in der Atmosphäre erhebt. Unter diesen Bedingungen befindet sich die merklich staubhaltige Schicht unterhalb des Beobachters. Noch entscheidender ist, daß sich das Himmelslicht auch zahlenmäßig so verhält, als sei es von Molekülen, nicht von Nebel- oder Rauchteilchen zerstreut.

Um von den auf S. 522 angeführten Formeln auf die für den vorliegenden Fall gültige Gleichung zu gelangen, muß man folgende Beziehungen berücksichtigen: Für die im Kubikzentimeter enthaltene Zahl der Teilchen ν hat man einmal die im Kubikzentimeter enthaltene Zahl der Moleküle

$$\nu = \frac{pN}{RT}$$

zu setzen, wo N die *Loschmidtsche* Zahl, p der Gasdruck ist. Für den Ausdruck

$$\frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2n^2},$$

[1]) *Tolman* u. *Vliet*, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 297 (1919).

[2]) *Tolman, Reyerson, Vliet, Gerke* u. *Brooks*, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 300 (1919).

[3]) *Rayleigh*, Phil. Mag. (4), **41**, 107 (1871); (5), **47**, 375 (1899).

der die Brechungskoeffizienten der Teilchen n_1 und des Gases n enthält, hat man nach *Rayleigh* zu setzen

$$\frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2n^2} = \frac{2n_0 - 1}{3\nu v}. \tag{1}$$

Hier ist n_0 der Brechungskoeffizient der Luft, ν, wie immer, die im Kubikzentimeter enthaltene Zahl der Teilchen, v das Volum des einzelnen Teilchens. Schließlich ist zu berücksichtigen, daß man bei der Messung es nicht mit den gesamten in den Raum hinausgehenden Strahlen zu tun hat; man stellt vielmehr die Versuche so an, daß man spektrophotometrisch die Lichtintensität J_0 des Tyndallichts an einer Himmelsstelle mit der Intensität J_e des von der Sonnenfläche F kommenden anregenden Lichtes vergleicht. Führt man dies alles ein, so gelangt man zu einer Gleichung

$$\frac{J_o}{J_e} = \frac{\pi^2 R T F}{N p x^2 \lambda^4} (n_o^2 - 1)^2 \sin^2 \alpha, \tag{2}$$

in der die bisher nicht erwähnten Buchstaben dieselbe Bedeutung haben wie in Gleichung (2) S. 522. Wie man sieht, kann man alle diese Größen unmittelbar messen bis auf N. Es ist also eine derartige Messung der Lichtintensität des Himmelblaus ein neuer Weg, um die *Loschmidtsche* Zahl zu bestimmen. Die Versuche, die *E. Bauer* und *Moulin*[1]) bei nicht sehr günstigen atmosphärischen Verhältnissen auf dem Mont Blanc ausgeführt haben, ergaben für N Werte zwischen etwa $40 \cdot 10^{22}$ und $70 \cdot 10^{22}$; sie nähern sich also im Mittel dem zuverlässigsten Wert von $61 \cdot 10^{22}$.

Diese Übereinstimmung ist umgekehrt ein Beweis dafür, daß das Blau des Himmels tatsächlich von dem Tyndallphänomen der Luftmoleküle herrührt. An den mannigfachen, namentlich roten und gelben, Farben des Dämmerungshimmels sind natürlich Nebel- und Staubteilchen erheblich beteiligt.

Wäre es möglich, das Tyndallicht der Gasmoleküle auch unter den Bedingungen des Laboratoriums zu untersuchen, so hätte man damit einen bemerkenswerten Weg, um die Gestalt der Moleküle aufzuklären. Denn, wie schon auf S. 527 kurz bemerkt wurde, ist nur bei genau kugeligen Teilchen das senkrecht zur Einfallsbahn seitlich zerstreute Licht streng geradlinig polarisiert; der elektrische Vektor schwingt senkrecht zur Ebene, in der die Einfallsbahn liegt. In dieser Ebene hat man keinen Vektor von seitlich abgebeugtem Licht. Bei nichtkugeligen Teilchen ist die Intensität auch dieses parallel zur Einfallsebene schwingenden Lichts J_p zwar viel kleiner als das des senkrecht schwingenden J_s, aber doch meßbar

[1]) Compt. rend. **151**, 864 (1910).

groß. *R. J. Strutt*[1]) hat derartige Messungen auszuführen versucht: Er benutzte ein sehr starkes Bogenlicht, das in einen sorgfältig geschwärzten Kasten fiel; die untersuchten Gase waren durch Phosphorpentoxyd und Watte filtriert. Es wurde dann ein sehr schwaches Tyndallicht beobachtet und photographiert, dessen Intensität sich nicht änderte, wenn man das Gas von neuem durch Watte filtrierte, wohl aber beim Evakuieren des Kastens verschwand. Für dieses Tyndallicht nimmt *Strutt* an, daß es durch die Gasmoleküle erzeugt worden ist. Sollte dies zutreffen[2]), so unterscheiden sich die Gase in einer auffallenden Weise, die folgenden Schluß auf die Gestalt ihrer Moleküle gestatten würde: Bei Pentan, Wasserstoff, Ätherdampf betrug J_p nur etwa 1—2% von J_s. Die Moleküle wären also sehr angenähert kugelförmig. Größer war J_p bei Chloroformdampf, Äthylen, Stickstoff, Chlor, Kohlenoxyd, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Sauerstoff, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Zyan, Stickstoffdioxyd (von 3—14%); bei diesen wäre die Abweichung von der Kugelgestalt größer. Eine besondere Stellung nahm das Helium ein, bei dem ein J_p von 42% beobachtet wurde, ein Wert, der äußerst empfindlich gegen Verunreinigungen ist, so daß *Strutt* einen wahren Wert von 50% nicht für unwahrscheinlich hält. Dieser würde herauskommen, wenn die Schwingungen im Heliumatom streng auf eine Gerade beschränkt wären, während bei den kugelförmigen Molekülen jede Schwingungsrichtung gleichberechtigt wäre. Natürlich ist beim Helium und Wasserstoff das Tyndallicht äußerst schwach, entsprechend der geringen Größe der Atome bzw. Moleküle, so daß eine vielstündige Beleuchtungszeit der photographischen Platte erforderlich war.

Diese Versuche wurden hier verhältnismäßig ausführlich betrachtet, nicht als ob sie bereits als ganz gesichert gelten dürfen, sondern um darauf hinzuweisen, daß die Untersuchung des Tyndallichts der Gasmoleküle ein wichtiger neuer Weg ist, um in die Gestalt der Atome und Moleküle und damit in den Atombau einzudringen.

Auf das Tyndallphänomen läßt sich weiter die Opaleszenz zurückführen, die man in der Nähe des kritischen Punktes Flüssigkeit - Dampf beobachtet hat. Sie tritt in einem Bereich von mehreren Graden in der Nähe dieses Punktes auf und ist eine durchaus regelmäßig und umkehrbar auftretende Erscheinung, die nicht von Verunreinigungen hervorgerufen

[1]) Proc. Roy. Soc. London **94**, A, 453 (1918); **95**, A, 155 (1918); (*Rayleigh*) **97**, A, 435 (1920).

[2]) Siehe dagegen *Wood*, Phil. Mag. (6), **36**, 272 (1918) und *Strutt*, ebendort **36**, 320 (1918).

wird[1]). *v. Smoluchowski*[2]) gelang es, sie auf Grund folgender Überlegungen zu erklären: Nach der kinetischen Theorie hat man auch bei reinen Gasen Dichteschwankungen, wie sie eingehend auf S. 482 gelegentlich der bei der *Brownschen* Bewegung auftretenden Schwankungen betrachtet wurden; in einem kleinsten Volumen werden also bald eine größere, bald eine kleinere Zahl von Molekülen vorhanden sein. Die Berechnung ergibt, daß diese zufälligen Verdichtungen und Verdünnungen um so ausgesprochener sind, je kleiner die Zahl der in dem betreffenden Volumen vorhandenen Moleküle und je kleiner der Differentialquotient $\frac{\partial p}{\partial v}$ ist. Dieser ist aber im kritischen Punkt gleich o. Infolgedessen sind dort die Dichteschwankungen viel erheblicher als im Gebiet eines homogenen Gases und einer homogenen Flüssigkeit. Es berechnet sich z. B. für Äthyläther beim kritischen Punkt eine mittlere Abweichung der Dichte $\delta = 7{,}2 \cdot 10^{-2}$, während bei 20° und normalem Druck für Ätherdampf $\delta = 3{,}7 \cdot 10^{-5}$ wäre. Bei der kritischen Temperatur sind also die Dichteschwankungen etwa 200mal ausgesprochener. Die so hervorgerufene örtliche Anhäufung von Molekülen bedingt aber eine ebensolche seitliche Zerstreuung des Lichtes, wie sie durch ein anderes Fremdteilchen verschiedener Dichte hervorgerufen würde. Es tritt also das Tyndallphänomen auf.

Auf der *Smoluchowskischen* Betrachtung fußend, hat *Einstein*[3]) die Intensitäten des in dieser Weise zerstreuten Lichtes berechnet, und *Keesom*[4]) konnte die theoretischen Folgerungen durch Versuche bestätigen. Einmal war zahlenmäßig die theoretisch gefundene Intensität des Tyndallichtes, verglichen mit der des einfallenden Lichtes, mit der beobachteten im Einklang. Dann ergab sich, gleichfalls in Übereinstimmung mit der Theorie, daß die Intensität des Tyndallichts dem Abstand der Temperatur vom kritischen Punkt umgekehrt proportional ist, also

$$J = \frac{k}{T_k - T}. \tag{3}$$

Allerdings scheinen unmittelbar in der Nähe des kritischen Punktes merkliche Abweichungen von dieser Formel einzutreten, insofern als die beobachtete Opaleszenz geringer ist als die theoretisch geforderte.

---

[1]) Siehe namentlich *Altschul*, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 578 (1893); *Travers* u. *Usher*, ebendort **57**, 365 (1906); *S. Young*, Proc. Roy. Soc. London **78**, 262 (1906).

[2]) Ann. d. Physik (4), **25**, 205 (1908).

[3]) Ann. d. Physik (4), **33**, 1275 (1910).

[4]) Ann. d. Physik (4), **35**, 591 (1911).

Übrigens konnte *Einstein*[1]) zeigen, daß man auch auf Grund dieser Dichteschwankungen in einem homogenen Gase zu der Gleichung (2) gelangt, die für das durch die Gasmoleküle hervorgerufene Tyndallicht gültig ist.

Wie ein Gas bei seinem kritischen Punkte, verhält sich auch ein Gemisch zweier, nicht in allen Verhältnissen mischbarer Flüssigkeiten in seinem kritischen Punkt. Auch dort beobachtet man eine ausgesprochene Opaleszenz, die namentlich *J. Friedländer*[2]) untersucht hat, und *Wo. Ostwald*[3]) wies nach, daß wiederum Gleichung (3) erfüllt ist. Die Abweichung von der Formel in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes war gleichfalls besonders deutlich in dem eben angegebenen Sinne.

v. Lepkowski[4]) hat das ultramikroskopische Verhalten des Gemisches Amylen-Anilin im Gebiet seines kritischen Lösungspunktes untersucht. Man beobachtet eine äußerst starke Flimmerbewegung und schließlich Submikronen, die aber durch keine scharfen Umrisse abgegrenzt sind. Bemerkenswert ist auch, wie langsam sich etwaige Unterschiede in der Flüssigkeit durch Diffusion ausgleichen. Es mag der Versuch damit begonnen haben, daß man bei genügend niedriger Temperatur, bei der die Entmischung eingetreten ist, einen bestimmten Tropfen ins Auge faßt. Erwärmt man nun, und zwar so hoch, daß nicht nur der Tropfen verschwunden ist, sondern auch das Flimmern, das den von ihm eingenommenen Platz erfüllt hat, so tritt der Tropfen beim Abkühlen unter vorhergehendem Flimmern genau auf demselben Platz wieder auf, sogar mit demselben Umriß wie früher. Diese Erscheinung läßt sich selbst bei wiederholtem Erwärmen und Abkühlen verfolgen.

Sind die Teilchen eines Nebels oder Rauches gröber, nähern sie sich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes und überschreiten sie diese, so wird der Nebel weiß. Im durchfallenden Licht können infolge von Beugungen und Interferenzen die bekannten farbigen Beugungsringe und -höfe entstehen, vorausgesetzt, daß die Teilchen nicht zu groß, monodispers und gleichförmig genug im Nebel oder Rauch verteilt sind. Aus dem Durchmesser der Beugungsringe kann man auf die Größe der Teilchen schließen[5]).

---

[1]) Loc. cit., vorige Seite unter [3]).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 385 (1901).

[3]) Ann. d. Physik (4), **36**, 848 (1911).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 608 (1910).

[5]) Siehe hierüber *Kießling*, Untersuchungen über Dämmerungserscheinungen. Hamburg u. Leipzig 1888; *Barus*, Phil. Mag. (6), **4**, 24 (1902); Amer. Journ. of Science **13**, 81 (1902); **15**, 335 (1903); **22**, 342 (1906) u. a. m.; *Bock* loc. cit., S. 1070.

Eine weitere optische Eigenschaft weißer Nebel liegt in der durch sie bewirkten Sichtverschleierung. Es genügen verhältnismäßig kleine Stoffmengen dazu, um einen Gegenstand auf 20 m Entfernung bei gewöhnlichem Tageslicht unsichtbar zu machen; von der meist gebrauchten Nebelmasse — einem Gemisch von Schwefeltrioxyd mit 10% Salzsäure, das man auf Kalziumoxyd auftropfen läßt — 20—25 mg im Kubikmeter bei einem Teilchenradius von etwa 500 $\mu\mu$, von Titantetrachlorid sogar nur etwa 13 mg im Kubikmeter[1]).

Man kann Nebel und Rauche im Ultramikroskop genau so untersuchen wie kolloide Lösungen. Man hat nur das Spaltultramikroskop dazu benutzt, da es bei der größeren Fallgeschwindigkeit der Nebel- und Rauchteilchen, verglichen mit der der Solmicellen, notwendig ist, sie in einem langsamen Luftstrom aus einem Vorratsraum durch die Beobachtungskammer unter dem Mikroskop vorbeizuführen. Die in Fig. 151 *a* und *b* im vertikalen und horizontalen Querschnitt dargestellte Kammer hat sich bei Untersuchungen von *Regener*[2]) bewährt: Der Beobachtungsraum besteht aus einer nach vorn sich erweiternden Bohrung *A*, die sich in einem Messingstück *B* befindet. Das Beobachtungsobjektiv *O* ist auf eine seitliche Öffnung *H* gerichtet. Beide Öffnungen sind mit Deckgläschen zugedeckt, die oft erneuert werden müssen, da sie sich durch Beschlagen leicht beschmutzen. Die nebelhaltige Luft wird durch das Rohr *C* zu-, durch *D* mit Hilfe der Saugleitung abgeführt. Der mit der Schraube *F* verbundene Konus *G* erlaubt es, die Geschwindigkeit des Luftstromes zu regeln.

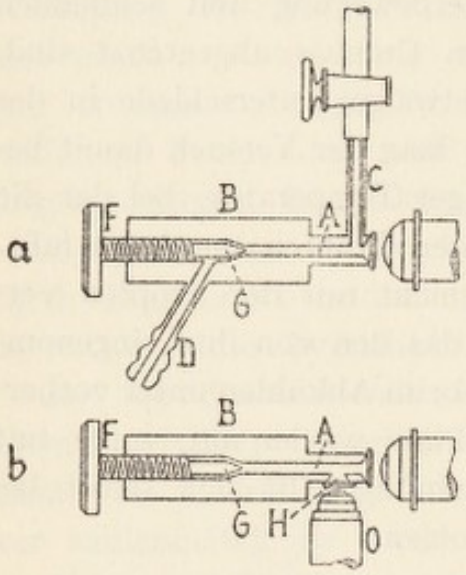


Fig. 151.

Die Farbe des seitlich ausgestrahlten Lichtes von Submikronen in Metallnebeln, wie sie namentlich *Ehrenhaft* (vgl. S. 1080) untersucht hat, läßt sich nach Frl. *Laski*[3]) auf Grund der Theorie von *Mie* (vgl. S. 523) erklären. Man kann aus der Farbe auf die Größe der Teilchen schließen und diese stimmt für Silberteilchen mit einem Radius über 40 $\mu\mu$ mit der aus der Fallgeschwindigkeit abgeleiteten überein.

---

[1]) *Regener*, loc. cit., S. 1068. [2]) Loc. cit., S. 1068.

[3]) Ann. d. Physik (4), **53**, 1 (1917); Physik. Zeitschr. **19**, 369 (1918); siehe auch *R. Fürth*, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **127**, IIa, 119 (1918).

Senftleben und Frl. *Benedict*[1]) haben gezeigt, daß man die Überlegungen der *Mieschen* Theorie auch erfolgreich auf leuchtende Kohlenstofflammen anwenden kann. Läßt man starkes Licht durch eine solche Flamme treten, so beobachtet man eine Tyndallwirkung, und das seitlich abgebeugte Licht läßt sich berechnen, wenn man kugelförmige Kohlenstoffteilchen annimmt, denen man die optischen Konstanten des Kohlenstoffs zuschreibt.

Brownsche Bewegung und Fallgeschwindigkeit von Nebel- und Rauchteilchen.

Für die *Brownsche* Bewegung von Nebel- und Rauchteilchen gelten durchaus die gleichen Gesetze, wie sie auf S. 469 u. f. entwickelt wurden. Da die Zähigkeit der Luft etwa 50mal kleiner ist als die des Wassers [0,0001824[2]) gegen 0,00939 bei 25°], so werden die transversalen wie rotatorischen mittleren Verschiebungen entsprechend größer.

Dies macht sich in gleicher Weise bei der Fallgeschwindigkeit der Teilchen bemerkbar. Die *Stokessche* Formel (vgl. Gleichung [3], S. 471)

$$u = \frac{2}{9} \frac{r^2(\varrho_f - \varrho_g)g}{\eta} \tag{1}$$

(ϱ_g ist die Dichte der Luft, ϱ_f die der Flüssigkeit) genügt den Beobachtungen nicht mehr. Sie setzt voraus, daß die Teilchen groß sind gegen die mittlere Weglänge der Gasmoleküle, eine Voraussetzung, die beim Gase weniger erfüllt sein wird als bei der Flüssigkeit. Man benutzt vielfach eine von *Cunningham*[3]) abgeleitete Verbesserung der *Stokesschen* Formel

$$u = \frac{2}{9} \frac{r^2(\varrho_f - \varrho_g)g}{\eta} \left(1 + A \frac{l}{r}\right). \tag{2}$$

Hier ist l die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, A eine Konstante, der man einen verschiedenen Wert zuschreiben muß, je nachdem man annimmt, daß die Stöße der Gasmoleküle an Nebelteilchen durchweg elastisch oder durchweg unelastisch erfolgen, oder daß ein bestimmter Bruchteil nur elastisch ist. A hat einen Wert von 0,805, wenn alle Moleküle elastisch reflektiert werden.

Man kann nach *Weiß*[4]) die translatorische Verschiebung ξ eines Teil-

[1]) Ber. d. deutsch. physik. Ges. **21**, 144 (1919); Ann. d. Physik (4), **60**, 297 (1919); Kolloidzeitschr. **26**, 97 (1920).

[2]) Nach Messungen von *Millikan*, Ann. d. Physik (4), **41**, 759 (1913).

[3]) Proc. Roy. Soc. London A, **83**, 357 (1910).

[4]) Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **120**, IIa, 1021 (1911). Siehe auch *Wells* u. *Gerke* [Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 312 (1919)], die den Teilchen durch Stromstöße stets wechselnder Richtung eine schwingende Bewegung erteilen

chens bei der *Brownschen* Bewegung aus Messungen der Fallgeschwindigkeit berechnen, wenn man ein und dasselbe Teilchen immer wieder fallen läßt, seine Fallgeschwindigkeit und Fallzeit bestimmt und mit dem Mittelwert aus einer großen Zahl solcher Messungen vergleicht. Derartige Messungen kann man anstellen, wenn man das Fallen von Teilchen aus Silber, Gold u. dgl. ultramikroskopisch verfolgt, mit Hilfe eines Okularmikrometers den zurückgelegten Weg bestimmt, durch ein elektrisches Feld die Teilchen hebt und nach dem Abstellen des Feldes von neuem fallen läßt. Ist x die zurückgelegte Strecke, u die Geschwindigkeit, t die beobachtete Fallzeit der einzelnen Versuche und t_m die mittlere aus den Versuchen berechnete Fallzeit, so ist

$$x = ut_m = ut + \xi,$$

folglich das mittlere Quadrat der transversalen Verschiebung bei n Versuchen

$$\bar{\xi}^2 = \frac{1}{n} \Sigma \xi^2 = \frac{u^2}{n} \Sigma (t_m - t)^2 . \qquad (3)$$

Die elektrischen Eigenschaften von Nebel- und Rauchteilchen.

In der bisherigen Darstellung war das Verhalten der Nebel- und Rauchteilchen nicht irgend grundsätzlich von dem der Teilchen kolloider Lösungen unterschieden. Bezüglich des elektrischen Verhaltens ist dies aber der Fall, ganz besonders, wenn man hydrophobe Sole zum Vergleich heranzieht. In diesen ist die Zahl der Ionen so groß, ihre Bildungsmöglichkeit so stark, daß die Micellen sich so verhalten, als seien sie von einer elektrischen Doppelschicht umgeben; die Zahl der Ladungen, die eine einzelne Micelle trägt, ist beträchtlich (vgl. S. 538). Sie wird weitgehend durch eine äußere entgegengesetzt gleiche Belegung neutralisiert. Man kann daher nicht etwa feststellen, ob eine Micelle eine Ladung neu aufgenommen oder eine verloren hat; wohl aber kann man ihr eine bestimmte charakteristische Ladung zuschreiben und spricht demgemäß von positiven und negativen Solen. Im Gasraum ist umgekehrt die Zahl der von vornherein vorhandenen Elektrizitätsträger so gering, ebenso ihre Bildungsmöglichkeit, daß die Teilchen eines frisch hergestellten Nebels keineswegs alle gleich und stark aufgeladen sind. Prüft man die Ladung, indem man ein elektrisches Feld auf die Nebel- und Rauchteilchen wirken läßt, so bewegen sich manche, positiv geladen, rasch zur Kathode, andere, negativ geladen, zur Anode,

---

und aus deren Amplitude und der bekannten Zeit, in der der Strom in einer Richtung wirkt, die Teilchengröße berechnen.

andere fallen ungeladen nicht anders als bei Abwesenheit des elektrischen Feldes. Man kann beobachten, wie ein Teilchen seine Ladung verändert, indem es etwa ein oder mehrere Elektronen aufnimmt. Dies geschieht bisweilen ohne äußeren Eingriff von selbst. Man kann es künstlich hervorrufen, indem man die Zahl der vorhandenen Gasionen vermehrt, etwa durch Belichten des Nebels mit Strahlen eines radioaktiven Stoffes.

Diese Erscheinung hat deshalb große Bedeutung gewonnen, weil sie die Möglichkeit gibt, das Elementarquantum der Elektrizität, die Ladung des Elektrons, zu bestimmen. *Millikan*[1]) hat Versuche auf diesem Wege ausgeführt, die von *Regener*[2]), *Schidlof*[3]) u. a. bestätigt wurden: Er verfolgte ultramikroskopisch einzelne feine Tröpfchen von Paraffinöl — mit Radien von 250—2300 $\mu\mu$ —, die entweder allein unter dem Einfluß der Schwere fielen oder auch unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes und der Schwere herabsanken oder zum Aufsteigen gebracht wurden. Die Geschwindigkeit wurde aus der Zeit bestimmt, in der sie eine bestimmte Strecke im Beobachtungsfeld des Mikroskops durchliefen. Sind die Teilchen kugelförmig, so ist der Reibungswiderstand, den sie erfahren, gleich, einerlei, ob sie sich allein unter dem Einfluß der Schwere bewegen, oder unter dem vereinigten Einfluß der Schwere und des elektrischen Feldes. Nun ist nach Gleichung (4), S. 478 der Reibungswiderstand $\Re$ gleich der auf die Teilchen wirkenden Kraft dividiert durch ihre Geschwindigkeit. Ist die Geschwindigeit im reinen Schwerefeld v_1, so ist

$$\Re = \frac{mg}{v_1}, \tag{1}$$

wo m die Masse des einzelnen Teilchens ist und g die Beschleunigung durch die Schwere, und

$$\Re = \frac{eE - mg}{v_2}, \tag{2}$$

wenn Schwere und elektrisches Feld auf das Teilchen wirken; hier ist v_2 die Geschwindigkeit, e die Ladung des Teilchens und E die Feldstärke. Aus (1) und (2) folgt

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{mg}{eE - mg}. \tag{3}$$

[1]) Phil. Mag. (6) **19**, 209 (1910); Physik. Zeitschr. **11**, 1097 (1910); **14**, 796 (1913); Physic. Rev. **32**, 349 (1911); Ann. d. Physik (4), **50**, 729 (1916); dort ausführliche Angabe der Literatur. Etwa gleichzeitig hat *Ehrenhaft* [Anz. d. Wien. Akad. 1909, S. 72] dies Verfahren angewandt, wenn auch mit anderem Ergebnis (vgl. S. 1080).

[2]) Physik. Zeitschr. **12**, 135 (1911).

[3]) Physik. Zeitschr. **17**, 376 (1916).

Ist r der Radius der Teilchen, ϱ_f ihre Dichte und ϱ_g die Dichte der Luft, so ergibt sich m aus der Formel

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3(\varrho_f - \varrho_g), \tag{4}$$

während sich r aus der Gleichung von *Stokes-Cunningham* (vgl. S. 1077) auf Grund der Fallgeschwindigkeit im Schwerefeld ableiten läßt. So erhält man aus den Formeln (3), (4) und der von *Stokes-Cunningham* die Beziehung, aus der sich die Ladung e berechnen läßt. In ihr kommt sowohl die Größe des Teilchens wie seine Dichte vor.

Die so gefundenen Ladungen ergaben sich als ganze Vielfache einer Elementarladung von 4,77 bis $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten. Sie nahmen an einem und demselben Tröpfchen nie stetig, sondern nur sprunghaft um einen solchen Betrag zu oder ab.

Als *Ehrenhaft*[1]) ähnliche Versuche mit merklich kleineren Teilchen von Quecksilber, Silber, Gold, Schwefel, Selen u. a. ausführte — er erhielt sie durch Verdampfen und Verdichten oder durch Zerstäuben im elektrischen Lichtbogen —, da fand er auf Grund einer Berechnungsweise, wie sie eben ausgeführt wurde, viel kleinere Ladungen, und er trug keine Bedenken, daraus zu folgern, es gäbe kein Elementarquantum der Elektrizität in der eben erwähnten Größe; wenn ein solches überhaupt bestände, sei es viel kleiner.

Dieser Schluß ist vermutlich irrig. Es sind vielmehr wahrscheinlich Umstände vorhanden, die bei kleinen Teilchen die Berechnung der Ladung in der eben erörterten Weise fälschen. Es kommt auf die Größe der Teilchen an. Denn *Radel*[2]) konnte zeigen, daß z. B. Quecksilberteilchen mit einem Radius über 150 $\mu\mu$ einen richtigen Wert des Elementarquantums liefern, kleinere geben mit der Abnahme des Radius zunehmend kleinere Werte. Dies beruht aber auf irgendeiner Unsicherheit, die bezüglich der Dichte[3]) oder der Gestalt dieser kleinen Teilchen herrscht. Denn benutzt man zur Bestimmung der Ladung e eine Formel, in der die Dichte und Gestalt der Teilchen nicht vorkommen, so erhält man auch bei diesen kleinen Teilchen wiederum den richtigen konstanten Wert des Elementarquantums.

---

[1]) Vor allem Ann. d. Physik (4), **56**, 1 (1918).

[2]) Zeitschr. f. Physik **3**, 63 (1920).

[3]) Nach neueren Untersuchungen [*R. Bär* und *Luchsinger*, Phys. Zeitschr. **22**, 225 (1921) und ein Vortrag von *Bär* auf der Physikerversammlung zu Jena im September 1921] handelt es sich bei jedem Abweichen vom richtigen Wert des Elementarquantums darum, daß das Teilchen auch nach dem Gesetz von *Stokes-Cunningham* bei Fallversuchen eine regelwidrige Dichte besitzt.

Zu diesem Ergebnis gelangte schon *Weiß*[1]) bei Silberteilchen, bei denen, wie bei den *Ehrenhaftschen* Versuchen, aus der unmittelbaren Bestimmung von Dichte und Radius viel zu kleine Werte für das Elementarquantum herauskamen. *Weiß* gewinnt eine solche unabhängige Bestimmung auf Grund der *Brownschen* Bewegung folgendermaßen: Für den Reibungswiderstand $\Re$ gilt nach Gleichung (7), S. 478 die Beziehung

$$\Re = 6\pi\eta r. \tag{5}$$

Aus dieser Formel und Gleichung (9), S. 479 folgt

$$\Re = \frac{2RT}{N\lambda^2}, \tag{6}$$

wo λ^2 das mittlere Verschiebungsquadrat in der Zeiteinheit bedeutet — ξ^2 in der eben genannten Formel ist das mittlere Verschiebungsquadrat in der Zeit t.

Nun kann man Gleichung (1) und (2) (vgl. S. 1079) so auflösen, daß mg wegfällt, und erhält dann

$$\Re = \frac{eE}{v_1 + v_2} \tag{7}$$

und folglich aus (6) und (7)

$$e = \frac{2RT(v_1 + v_2)}{EN\lambda^2} \tag{8}$$

eine Gleichung, in der weder die Größe noch die Dichte der Teilchen vorkommt. Sie setzt aber voraus (vgl. S. 1079), daß sie kugelförmig sind; nichtkugelige Teilchen werden im elektrischen Feld gerichtet, und sie erfahren eine andere Reibung als im Erdfeld. Ferner muß man λ^2 nach dem oben (S. 1078) geschilderten Verfahren von *Weiß* bestimmen.

Weiß[1]), *Przibram*[1]) und *Radel*[2]) haben nun die Ladung der kleinen Teilchen unter 150 $\mu\mu$ Radius, die nach der auf S. 1080 beschriebenen Berechnungsart zu niedrige Werte geben, nach Formel (8) berechnet, indem sie außerdem das mittlere Verschiebungsquadrat λ^2 bestimmten. Da ergaben sich, wie gesagt, auch für diese kleinen Teilchen größere konstante Werte des Elementarquantums, die mit dem richtigen Wert übereinstimmten, im Mittel für e $4{,}80 \cdot 10^{-10}$.

Die kleinen Teilchen verhalten sich also, als seien sie weniger dicht und merklich größer, als man annehmen müßte, wenn sie einheitlich aus

---

[1]) Loc. cit., S. 1077; ferner Physik. Zeitschr. **12**, 630 (1911). Dann auch *Przibram*, ebendort **13**, 106 (1912), *Fletcher*, Physik. Zeitschr. **12**, 202 (1911) und *v. Smoluchowski*, ebendort **16**, 318 (1915).

[2]) Loc. cit. S. 1080.

den fraglichen Stoffen, etwa aus Quecksilber, beständen. Dies kann vielleicht darauf beruhen, daß bei diesen kleinen Tröpfchen die Adsorption des umgebenden Gases eine größere Rolle spielt, weil die Oberfläche verhältnismäßig viel größer ist. Trifft dies zu, so sollten in einer Heliumatmosphäre auch die ultramikroskopischen Werte nach Gleichung (1) die richtigen Werte des Elementarquantums geben, weil ja Helium so sehr schwach adsorbiert wird (vgl. S. 163).

Die ersten, wenig genauen Messungen des Elementarquantums führte namentlich *J. J. Thomson*[1]) gleichfalls an Nebeln, aber nach einem makroskopischen Verfahren, aus. In einem gesättigten Dampf, dem man eine bekannte Elektrizitätsladung zuführte, wurde durch adiabatische Ausdehnung ein Nebel erzeugt. Kennt man die Tropfenzahl in diesem Nebel, und nimmt man in erster Annäherung an, daß jeder Einzelladung ein Tröpfchen zugehört, was ja nicht zutrifft, so ergibt die Division der Gesamtladung in die Tropfenzahl die Einzelladung und damit das Elementarquantum. Um die Tropfenzahl zu erhalten, bestimmte man Tropfengröße und Gesamtmenge der verdichteten Flüssigkeit; die Tropfengröße aus der Fallgeschwindigkeit des Nebels nach der *Stokesschen* Formel.

Sehr bemerkenswert sind einige qualitative Ergebnisse, wenn man die Ionisation durch α-, β- und γ-Strahlen in übersättigtem Wasserdampf auf Grund der Nebelbildung bei plötzlicher Ausdehnung verfolgt, wie es *C. T. R. Wilson*[2]) zuerst getan hat. Ein α-Teilchen gibt eine merklich geradlinige, scharf begrenzte, daher photographisch gut aufnehmbare Nebelbahn, die dort, wo sich das α-Teilchen der Grenze seiner Reichweite nähert, bisweilen einen im scharfen Winkel seitlich abgehenden Knick zeigt: Das α-Teilchen hat sich auf seiner Bahn einem positiven Atomkern so weit genähert, daß es stark abgelenkt wird. Die Bahn eines β-Teilchens ist regellos gekrümmt und stark mit Nebeltröpfchen betupft, weil es entsprechend seiner geringeren Masse leichter abgelenkt wird und schwächer ionisiert. Ein γ-Strahl gibt keine scharf geprägte Bahn; auf dem von ihm in übersättigtem Dampf durchlaufenen Weg sieht man unzählige regellos gekrümmte kurze Bahnen allseits ausstrahlen: Es sind die Wege der vom γ-Strahl erzeugten sekundären Kathodenstrahlen, die ionisierend wirken.

---

[1]) Phil. Mag. (5), **46**, 528 (1898).

[2]) Proc. Roy. Soc. London **85**, A, 285 (1911); **87**, A, 277 (1912).

Die Beständigkeit von Nebeln und Rauchen.

Nach zwei Richtungen kann die Beständigkeit eines Nebels beeinflußt werden: Die Tröpfchen können verdampfen, das kolloiddisperse Gebilde verwandelt sich in ein molekulardisperses, ein Ausdruck, der bei den Gasen weit berechtigter ist als in Lösungen (vgl. S. 731), oder aber die Tröpfchen werden größer und sinken schneller zu Boden. Bei den Rauchen — wie früher bei den kolloiden Lösungen — kommt es weit mehr auf die zweite Möglichkeit an, während bei den Nebeln auch die erste unter Umständen Aufmerksamkeit verdient. So beobachtete *Frankland*[1]), daß der wegen seiner Beständigkeit berüchtigte Londoner Nebel sehr langsam verdampft, auch dann, wenn die Umgebung weitgehend an Wasserdampf ungesättigt ist; ein Hygrometer konnte in einem mit solchem Nebel erfüllten Raum merkliche Trockenheit anzeigen. Es rührt dies daher, daß die Nebeltröpfchen von Ruß und anderen Destillationsprodukten der Kohlenverbrennung umhüllt sind, die das Verdampfen stark hemmen. Bekanntlich kann man, wenn man nicht im hohen Vakuum beobachtet, die Geschwindigkeit des Verdampfens auf eine Diffusionsgeschwindigkeit zurückführen (vgl. S. 196): Unmittelbar an der Oberfläche der Flüssigkeit hat man eine mit Dampf gesättigte Schicht, zwischen dieser und dem ungesättigten Außenraum ein Diffusionsgefälle, und von der Geschwindigkeit der Diffusion durch diese Schicht hängt die des Verdampfens ab. Eine dünne Schicht einer öligen Verunreinigung oder von Ruß u. dgl. genügt, um die Ausbildung der gesättigten Schicht zu verhindern. *Frankland* konnte leicht an einer ausgedehnten Wasseroberfläche nachweisen, wie durch geringe Verunreinigungen die Verdampfungsgeschwindigkeit auf Bruchteile der an einer reinen Oberfläche beobachteten herabgedrückt wird[2]).

Nebel und Rauche setzen sich unter dem Einfluß der Schwere rascher ab als die Teilchen einer kolloiden Lösung, weil eben die Fallgeschwindigkeit größer ist. Aus Wasser bestehende Nebeltröpfchen erreichen ja schon bei einem Teilchenradius von 400 $\mu\mu$ eine Fallgeschwindigkeit von 0,003 cm in der Sekunde, haben sich also unter den Bedingungen des Laboratoriums in kurzer Zeit abgesetzt; eine Strecke von etwa 10 cm wird in etwa 40 Minuten zurückgelegt. Zum Vergleich sei bemerkt, daß in Wasser suspendierte Teilchen gleicher Größe und beim gleichen Dichteunterschied 1 mehr als 3 Tage nötig haben, um die gleiche Strecke zurückzulegen. Für die Meteorologie sind die Fragen der Absetzgeschwindigkeit von Nebeln, des An-

[1]) Proc. Roy. Soc. London **28**, 238 (1878—79).
[2]) Siehe auch *Knudsen*, Ann. d. Physik (4), **47**, 697 (1915).

wachsens von Nebeltröpfchen zu Regentropfen u. a. m. von Bedeutung. Die Verhältnisse sind mannigfaltig, weil man es mit örtlich und zeitlich veränderlichen Temperaturbedingungen und Übersättigungen und mit Nebelkernen verschiedener Natur zu tun hat.

Daß man beim Strömen von nebelhaltigen Gasen durch Spiralröhren Beschleunigungen erreichen kann, die die durch die Erdschwere verursachten weit übertreffen, und daß man in dieser Weise Nebel und Rauche von ihren gröbsten Teilchen zu befreien vermag, wurde schon auf S. 1069 erwähnt.

Es ist zunächst befremdlich, daß unter manchen Versuchsbedingungen Nebel und Rauche unbeeinflußbarer erscheinen als viele Gase. So kann man durch eine als Gasfilter dienende Schicht von grobkörniger Holzkohle (Teilchendurchmesser etwa 1 mm) ein Gas wie Chlor u. a. quantitativ minutenlang zurückhalten, selbst wenn die Luft mehrere Volumprozent des Gases enthält, während Rauch, wie der von Zigarren, oder die Nebel des Schwefeltrioxyds und vieler organischer Flüssigkeiten, hindurchtreten können, ohne erheblich an Gehalt abzunehmen, und zwar besteht bei einer gewissen Teilchengröße ein Maximum der Durchlässigkeit; bei größerem Teilchenradius nimmt sie wieder ab. Dies geht aus Tabelle 190 hervor. In ihr diente als Gasfilter ein Atemeinsatz, wie er vom deutschen Heere im Kriege verwendet wurde, und zwar mit einem sogenannten Schnappdeckel, d. h. einer aus Papiermasse bestehenden dünnen Filterschicht. Dieser schützt stärker als die Kohleschicht des Einsatzes gegen Nebel. Die Geschwindigkeit, mit der die nebelhaltige Luft durch den Einsatz hindurchtrat, betrug etwa 30 l in der Minute. Der Nebel bestand aus Diphenylarsinchlorid, einem bei gewöhnlicher Temperatur festen Stoff, der sich leicht vernebeln läßt, so durch Zerstäuben seiner Lösungen in organischen Lösungsmitteln. Die nachfolgende Tabelle läßt das Maximum an Durchlässigkeit bei einer gewissen Teilchengröße der Nebeltröpfchen erkennen.

Es ist dies wohl eine Folge des Zusammenwirkens verschiedener Umstände. Die schwereren Nebeltröpfchen werden sich mehr in der Bahn des Gasstroms bewegen als die leichteren Gasmoleküle, wie ein größeres Schiff auf einem Strom unbeeinflußbarer von Wellen und Einzelströmungen dem Hauptstrom folgt, während kleinere schwimmende Gegenstände, von diesen getrieben, leichter ans Ufer geraten. Anderseits ist zu bedenken, daß die gröberen Nebeltröpfchen nicht so sehr infolge einer eigentlichen Siebwirkung zurückgehalten werden; denn kurzfaserige, stark gepreßte Filter halten nach unveröffentlichten Versuchen von *Weigert* sie weniger zurück als langfaserige, weniger gepreßte. Wahrscheinlich beruht die Wirkung dieser

Filter darauf, daß sich bei einem langfaserigen Filter spiralig verzweigte Bahnen ausbilden, die ähnlich wirken wie das gewundene Rohr beim Spiralzerstäuber (vgl. S. 1069): Die gröberen Teilchen erleiden durch die Zentrifugalkraft eine stärkere Beschleunigung und werden an die Wände der Filterkanäle stärker ausgeschleudert, als Tröpfchen mittlerer Größe.

Tabelle 190.

Abhängigkeit der Filtrierbarkeit eines Nebels von der Teilchengröße.

Radius der Nebelteilchen in $\mu\mu$	Durch das Filter durchgelassener Anteil des Nebels in Prozenten
unter 50	52,4
50—100	87,6
100—200	93,9
200—400	30,4
400—800	4,2
über 800	0,0

Auf ähnlichen Gründen beruht auch die bekannte Tatsache, daß man einen Salmiaknebel in Luftblasen leicht durch Wasser durchperlen lassen kann. Die Translation der Teilchen in den einzelnen Gasblasen ist so gering, daß nur ein kleiner Teil in der kurzen Zeit, in der die Blase durch die Flüssigkeit tritt, an die Grenzfläche der Blase gelangt.

Ein wirksames Mittel, um Rauch- und Nebelteilchen aus einem Gasraum zu entfernen, ist ein elektrisches Feld hoher Spannungen. Ist die eine Elektrode eine Spitze, so gehen von ihr genügend Elektrizitätsträger aus, um die Teilchen zu laden, und sie bewegen sich dann zur anderen Elektrode, wo sie sich sammeln und ausscheiden. Dies lange schon vorgeschlagene Verfahren ist im Laufe der letzten Jahre von *Cottrell*[1]) in weitem Maße technisch ausgebildet worden. Die Schwierigkeiten, die es zu überwinden galt, bestanden namentlich in der Wahl geeigneter Spitzenelektroden. Man benutzt meist Spannungen von etwa 100 000 Volt, und zwar intermittierenden Gleichstrom, der aus Wechselstrom umtransformiert wird. Dies Verfahren dient nicht bloß dazu, um Rauchteilchen aus Feuerungsgasen zu entfernen und so der Rauchplage zu begegnen,

[1]) Siehe Amer. Rep. of the Smithson. Institut. 1913, S. 653. Über viele mit Nebel und Rauch zusammenhängende technische Fragen siehe *Kohlschütter*, Nebel, Rauch und Staub. Bern 1918.

sondern nicht minder, um bei chemischen Verfahren, z. B. der Herstellung der Schwefelsäure, in Nebelform auftretende Reaktionsprodukte auszuscheiden.

Auch das Licht kann die Beständigkeit von Nebeln und Rauchen insofern beeinflussen, als es deren Teilchen in Bewegung setzen und sie an die Wände treiben kann. Zweierlei Einflüsse sind zu unterscheiden. Einmal macht sich der Strahlungsdruck in dem Sinn geltend, daß er die Teilchen in der Strahlungsrichtung vorwärts treibt. Bekanntlich erklärt *Arrhenius*[1]) von diesem Standpunkt aus die Ablenkung der Kometenschweife durch die Sonnenstrahlung, und *Nichols* und *Hull*[2]) zeigten, wie ein feiner Ruß beim Fallen im Vakuum durch starkes Licht in der Strahlrichtung von der senkrechten Fallbahn abgelenkt werden kann. Außer dieser Ablenkung in der Richtung der Strahlung, der positiven Photophorese, beobachtete *Ehrenhaft*[3]), der diese Vorgänge besonders eingehend an Submikronen untersucht hat, eine negative Photophorese: Submikronen von Schwefel, Selen u. a. (in reinem Argon) wanderten bei der Bestrahlung dem Licht entgegen. Nach *Rubinowics*[4]) und Frl. *Laski* und *Zerner*[5]) beruht diese negative Photophorese auf einer Radiometerwirkung. Bei stark absorbierenden Teilchen erwärmt sich die dem Licht zugekehrte Seite stärker als die abgekehrte, die Radiometerwirkung bewegt sie in der gleichen Richtung wie der Strahlungsdruck. Bei schwächer absorbierenden Stoffen, wie Schwefel, Selen u. a., kann dagegen durch die Brechung des Lichts in den Teilchen die dem Lichte abgekehrte Seite stärker erwärmt werden als die zugekehrte, und es folgt eine negative Photophorese. Die zunächst für eine Radiometerwirkung überraschende Tatsache, daß nach *Ehrenhaft* die bewegende Kraft bei der negativen Photophorese vom Gasdruck unabhängig ist, konnten Frl. *Laski* und *Zerner* aus der Theorie ableiten.

Neben dieser allgemeinen Radiometerwirkung kann man eine gröbere, besondere unterscheiden, wenn die Teilchen von vornherein asymmetrisch, etwa an einer Stelle durch einen chemischen Angriff verändert sind, und sich dann entgegengesetzt gelegene Stellen verschieden stark erwärmen. So wurde bei den obenerwähnten Nebeln des Diphenylarsinchlorids beob-

---

[1]) Physik. Zeitschr. **2**, 81, 97 (1900).
[2]) Astrophys. Journ. **17**, 352 (1903).
[3]) Physik. Zeitschr. **18**, 359 (1917).
[4]) Ann. d. Physik (4), **62**, 691, 716 (1920).
[5]) Zeitschr. f. Physik **3**, 224 (1920). Siehe aber *Ray*, Ann. d. Phys. (4) **66**, 71 (1921).

achtet, daß, während dessen Teilchen meist nicht vom Licht beeinflußt werden, stark photophoretisch beeinflußbare auftreten, wenn sie durch allzu starkes Erhitzen chemisch angegriffen worden waren[1]).

Die Ausscheidung flüssiger und fester Stoffe aus Nebeln und Rauchen.

Kaum minder mannigfaltig als die Formen, in denen sich feste Stoffe aus Solen ausscheiden, sind die, in denen man sie aus Nebeln und Rauchen erhalten kann. *Kohlschütter* und *Ehlers*[2]) haben Stoffe wie Arsen, Selen, Zink und Kadmium in der Weise untersucht, daß sie sie im Vakuum oder in verschiedenen Gasen von verschiedenem Druck verdampfen ließen, und die aus dem Dampf entstehenden Niederschläge unter möglichst vergleichbaren Bedingungen auf Objektträgern auffingen. Die mikroskopische Untersuchung[3]) ergab, daß die Ausscheidung im Vakuum am gröbsten ist; sie wird zunehmend disperser, je höher der Gasdruck und je dichter das benutzte Gas. Auf Tafel VII hat man die Abscheidungsformen des Zinks, und zwar in Fig. 152 in Wasserstoff bei 5 cm *Hg* Druck, in Fig. 153 und 154 in Wasserstoff und Stickstoff bei 30 cm *Hg* Druck, in Fig. 155 und 156 in denselben Gasen bei 70 cm Druck. *Kohlschütter* erklärt dies Verhalten folgendermaßen: Je größer die Zahl und je schwerer die Gasmoleküle, um so lebhafter die *Brownsche* Bewegung der erst ausgeschiedenen Nebel- und Rauchteilchen, und je lebhafter deren Bewegung, um so mehr wirkt sie der Oberflächenspannung bzw. den Kohäsionskräften entgegen, die aus den kleinsten Teilchen größere Tropfen oder Kristalle zu erzeugen bestrebt sind.

Mit dieser Erscheinung hängt es auch zusammen, daß sich bisweilen Metalle in haarförmigen Kristallen, das Silber als Haarsilber, ausscheiden. Dies ist nach *Kohlschütter* und *Eydmann*[4]) dann der Fall, wenn sich das Silber in einem verhältnismäßig dichten Dampf, etwa von Silbersulfid, bildet und nur mit vereinzelten Silberkeimen in Berührung kommt. In dem dichten Dampf bleibt das Silber in ausgesprochenem Maße als hochdisperser Nebel erhalten, und es scheidet sich allmählich an den einzelnen, etwa an den Wänden befindlichen, Metallkeimen aus. Dem ent-

[1]) *Regener*, loc. cit. S. 1068.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 373 (1912).

[3]) Auch *Reinders* u. *L. Hamburger* [Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **19**, 958 (1916)] fanden, daß durch Verdampfen und Abkühlen erzeugte Niederschläge von Gold und Silber sich unter dem Ultramikroskop als kolloiddispers erwiesen.

[4]) Lieb. Ann. **390**, 340 (1912).

spricht es, daß Haarselen[1]) bei Atmosphärendruck (nicht bei kleineren Drucken) und in schweren Gasen, wie CO_2 und SO_2, beobachtet wurde; nicht minder, daß sich Nickel aus gasförmigem Nickelkohlenoxyd als wolliger Filz von Haarnickel niederschlägt[2]).

In bemerkenswerter Weise haben *Reinders* und *L. Hamburger*[3]) diese Ergebnisse erweitert. Sie verdampften Metalle und auch andere Stoffe, wie $NaCl$ und CaF_2, indem sie erstere als Glühfäden in elektrischen Lampen benutzten, letztere auf schwer verdampfbare Glühdrähte aus Wolfram aufbrachten. Da sich die Niederschläge veränderten, wenn sie mit der Luft und der Feuchtigkeit in Berührung kamen, wurden sie noch im Vakuum der Glühlampe durch einen Überzug von Kanadabalsam oder von CaF_2, der durch Verdampfen dieses Stoffes erzeugt worden war, geschützt. Es stellte sich heraus, daß man nicht bloß mikroskopisch und ultramikroskopisch auflösbare Schichten erhalten kann, sondern auch optisch unauflösbare. Derartig unauflösbare Schichten bestehen aus unterkühlten Schmelzen der betreffenden Stoffe. Sie wurden nicht bloß bei Salzen wie $NaCl$ und CaF_2 beobachtet, sondern auch bei Metallen; und zwar bevorzugt bei Metallen bzw. Elementen mit hohem Schmelzpunkt, wie *W, Mo, Pt, Fe, Ni, C*, viel weniger bei *Au, Ag, Cu, Hg, Zn, Cd*, wenn auch bei diesen neben Ultramikronen noch optisch unauflösbare, also wohl unterkühlte Anteile des Metalls in den Schichten nachzuweisen waren. Dieser Umstand ist vielleicht auch zur Erklärung des von *Ehrenhaft* beobachteten regelwidrigen Verhaltens sehr kleiner Teilchen heranzuziehen (vgl. S. 1080). Für die Entstehung der unterkühlten Schmelze ist es günstig, wenn die auffangende Wand eine Temperatur hat, die möglichst tief unter dem Siedepunkt des verdampfenden Stoffes liegt; bei dieser ist also der Dampfdruck des Stoffes gering und damit auch die Neigung klein, zu gröberen Teilchen zusammenzutreten. Es liegt also etwa in den optisch unauflösbaren Wolframschichten gleichförmig Atom an Atom. Damit steht im Einklang, daß sich bei Wolfram die elektrische Leitfähigkeit der Schicht schon bei einer Dicke von 0,5 $\mu\mu$ bemerkbar macht, sie steigt stark an bei 2,5 $\mu\mu$, während

[1]) *Kohlschütter* u. *Ehlers*, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 377 (1912).

[2]) Nach Beobachtungen von *Zisch*. Andere Ursachen hat die Bildung von Kristallhaaren, die man beim Eintrocknen von Gelen beobachten kann, wenn diese zur Kristallisation neigende Stoffe gelöst enthalten; eine $NaCl$-haltige SiO_2-Gallerte kann als Beispiel gelten. Hier kommt es wohl darauf an, daß örtlich getrennte Kristallkeime entstehen, die sich an Porenausgängen befinden und dort von der in den Poren befindlichen, übersättigten Lösung gespeist werden, während das Gel zusammenschrumpft.

[3]) *Reinders* u. *L. Hamburger*, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **25**, 661 (1916); **26**, 595 (1917); *L. Hamburger*, Kolloidzeitschr. **23**, 177 (1918).

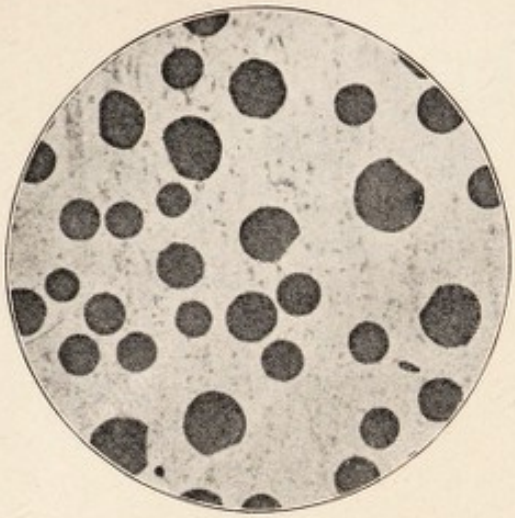


Fig. 152

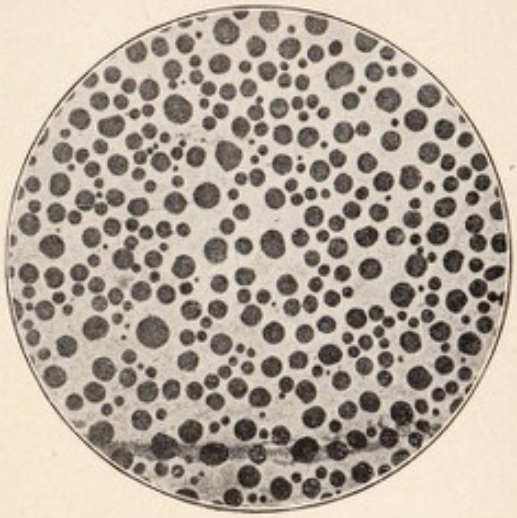


Fig. 153

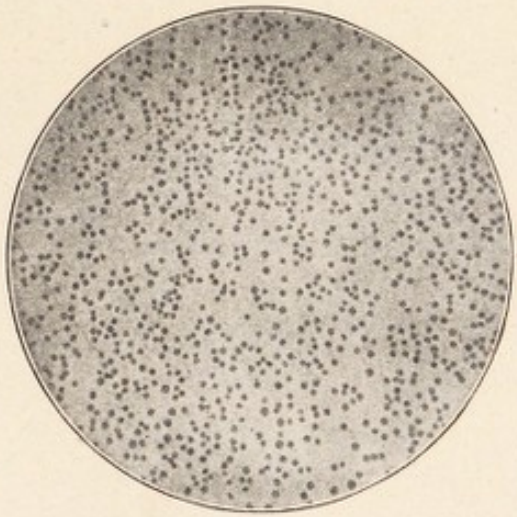


Fig. 154

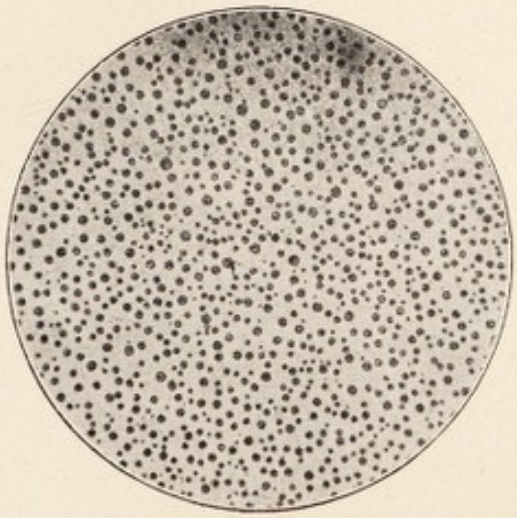


Fig. 155

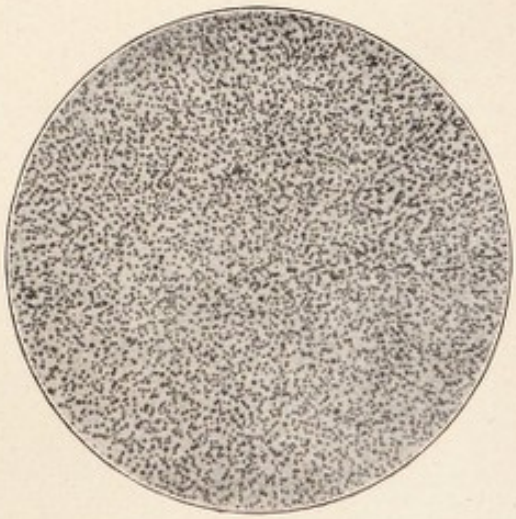


Fig. 156

beim Silber, das stark zum Vergröbern neigt und dessen Schichten deshalb weniger zusammenhängend sind, die entsprechenden Zahlen 6,5 $\mu\mu$ und 25 $\mu\mu$ waren[1]). *Hamburger* hat den Eindruck, daß monomolekulare Schichten der unterkühlten Schmelzen verhältnismäßig beständig sind, während die Neigung zur Bildung gröberer Teilchen zunimmt, wenn die Schicht dicker wird, ein Verhalten, das dem der Ölhäutchen gleicht (vgl. S. 426).

Auch die beobachteten Farbenerscheinungen schließen sich denen an, die von anderen kolloidchemischen Vorgängen her bekannt sind. Mit dem Dickerwerden der Schichten verändert sich die Farbe im durchgehenden Licht beim Gold von Rosa über Rot, Violett, Blau nach Grün, beim Silber von Orangegelb über Rot, Violett nach Blau (vgl. S. 527). Läßt man das verdampfte Metall sich auf einer geeigneten Schicht, etwa der eines Salzes, niederschlagen, so kann es geschehen, daß die einzelnen Metallatome in das Innere des Salzes eindringen, daß sie daher keine zusammenhängende Schicht bilden und auch keine Möglichkeit haben, zu gröberen Teilchen zusammenzutreten. Es ergibt sich nun, daß derartige metallhaltige Schichten farblos sind; man hat sozusagen eine farblose Lösung des atomar verteilten Metalls (vgl. S. 1106).

Ähnliche Umstände machen sich bei den Metallschichten geltend, die man durch kathodische Zerstäubung erhalten kann[2]). Die Schichten erweisen sich unter dem Ultramikroskop als dispers. Untersucht man *Ag*-Schichten in den Gasen H_2, N_2 und *Ar*, so ist bei H_2 die kleinste, bei *Ar* die größte Metallmenge nötig, um in einer gegebenen Fläche einen bestimmten Widerstand zu bedingen. Dies rührt daher, daß, wie eben geschildert, im Wasserstoff die Metallschicht zusammenhängender ist als im dichteren Argon. Der Widerstand nimmt im Laufe der Zeit ab, weil das Metall gröber dispers, also zusammenhängender wird. Beim H_2 kann er von selber, bei den anderen Gasen durch Erhitzen wieder auf hohe Werte steigen, weil bei diesem Vergröbern unter Umständen die Schicht völlig zerreißt, so daß unüberbrückte Strecken großen Widerstands entstehen. Bemerkenswert ist, daß man diese allmähliche, in der Widerstandsabnahme sich kundgebende Vergröberung hintanhalten kann, wenn man die Schichten, statt sie bei einem Druck von 0,02—0,03 cm *Hg* zu bewahren, in N_2 (z. B.) unter einen Druck von 10—70 cm *Hg* bringt; das dichtere Gas und der höhere Druck hemmen also das Vergröbern so, als hätte man in einer kolloiden Lösung die Zähigkeit des Dispersionsmittels stark erhöht[3]).

---

[1]) *S. Weber* u. *Oosterhuis*, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **25**, 606 (1916).

[2]) *Kohlschütter* u. *Noll*, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 419 (1912).

[3]) Über weitere, auch ältere Untersuchungen über die Veränderung der

Die Unterschiede im Dispersionsgrad machen sich auch in der katalytischen Wirksamkeit der Schichten geltend: In Argon konnte ein Platinspiegel von 2 mg Gewicht hergestellt werden, der so stark wirkte, daß beim Überleiten von Wasserstoff, mit Luft gemischt, dauernd Wasser abtropfte, während eine Schicht von gleichem Gewicht, in Wasserstoff erzeugt, in längeren Zeiten keine merkbare Menge Wasser entstehen ließ[1]).

Das Bestreben, den Dispersionsgrad zu verringern, äußert sich bei manchen hochdispersen Oxyden, wie Cr_2O_3, Fe_2O_3, ZrO_2 u. a., in dem merkwürdigen Verglühen, das sie beim Erwärmen auf Temperaturen von einigen hundert Grad zeigen. *Berzelius* hatte es schon beobachtet und als Übergang in eine allotrope Form aufgefaßt. *L. Wöhler*[2]) macht es sehr wahrscheinlich, daß es sich einfach um eine rasch verlaufende Vergröberung handelt, bei der die frei werdende Wärmemenge genügt, um die Temperatur der Oxyde um 50—100° zu erhöhen und sie so zum Aufglühen zu bringen. Zugunsten der Auffassung spricht namentlich der Umstand, daß alles, was das Oxyd höherdispers macht, auch das Verglühen begünstigt.

C. Schäume.

Schäume sind disperse Gebilde mit einer Flüssigkeit als Dispersionsmittel, einem Gas als disperser Phase. Die, mit denen man es gemeinhin zu tun hat, unterscheiden sich dadurch von den bisher behandelten dispersen Gebilden, daß die disperse Phase, das Gas, in der Form makroskopischer Blasen vorhanden ist, während die sie trennenden Flüssigkeitslamellen mikronisch oder submikronisch dünn sind. Sonst war bisher stets die disperse Phase sub- oder amikronisch, das Dispersionsmittel trennte meist — den Fall der Gele ausgenommen — in dicken Schichten die Teilchen der dispersen Phase. Damit ist nicht gesagt, daß dies für die Schäume wesentlich ist; es ist durchaus wahrscheinlich, daß es auch Schäume gibt, bei denen die Gasbläschen sub- oder amikronisch sind; so vielleicht bei manchen Schäumen, wie sie bei schaumerzeugenden Lebewesen vorkommen.

Leitfähigkeit dünner Metallschichten siehe *Oberbeck* [Wied. Ann. **46**, 265 (1892); **47**, 353 (1892)]; *Grimm* [Ann. d. Physik (4), **5**, 448 (1901)]; *Fawcett* [Phil. Mag. (5), **46**, 500 (1898)]; *L. Hamburger*, [Kolloidzeitschr. **23**, 192 u. folg. (1918)] u. a.

[1]) *Kohlschütter* u. *Noll*, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 419 (1912).

[2]) Kolloidzeitschr. **11**, 241 (1912); ferner *Endell* u. *R. Rieke*, Zentralbl. Mineral. u. Geologie 1914, S. 246.

Herstellung und kapillarchemische Beständigkeitsbedingungen der Schäume.

Ein Schaum ist in jedem Fall ein labiles Gebilde. Eine derartig große Oberflächenentwicklung steht immer in Widerspruch mit der Forderung, daß infolge der Oberflächenspannung die Oberfläche einen möglichst kleinen Wert anstrebt. Dies gilt auch für andere disperse Gebilde, etwa für eine kolloide Lösung, nur daß dort die kinetische Energie der Moleküle eine Gegenwirkung ausübt, so daß wahre Gleichgewichte möglich sind. Bei den Schäumen fehlt eine derartige kinetische Gegenwirkung. Infolgedessen unterliegen sie einer dauernden zeitlichen Veränderung im Sinne einer Oberflächenverkleinerung.

Eine weitere Folge ist, daß eine ganze Reihe besonderer Bedingungen erfüllt sein muß, damit man einen einigermaßen beständigen Schaum erzielt. Man kann wohl sagen, daß eine reine Flüssigkeit niemals einen haltbaren Schaum gibt. Damit eine derartige große Oberflächenentwicklung möglich ist, muß die Oberflächenspannung klein sein. Reine Flüssigkeiten mit kleiner Oberflächenspannung sind immer solche, die nicht weit von ihrem Siedepunkt entfernt sind, die daher auch schon einen hohen Dampfdruck haben; etwa erzeugte dünne Flüssigkeitslamellen verdampfen daher zu schnell. Reine Flüssigkeiten mit einem genügend kleinen Dampfdruck haben aber eine zu große Oberflächenspannung. Nur kapillaraktive Lösungen vereinigen beide Eigenschaften. In der Tat schäumen eigentlich alle kapillaraktiven Lösungen organischer Stoffe in Wasser mehr oder minder stark.

Aber daß diese Bedingungen erfüllt sind, genügt noch nicht, um solche ausgeprägten, haltbaren Schäume zu erzeugen, wie man sie bei Lösungen von Seifen, Saponinen, manchen Eiweißstoffen u. a. m. kennt. Es sind das alles kolloide oder halbkolloide Lösungen, die in starkem Maße befähigt sind, zähe oder amorph-feste Oberflächenhäute zu geben (vgl. S. 1033), und dieser Umstand ist entscheidend für die Möglichkeit der Bildung beständiger Schäume[1]). Man kann sich also die Entstehung eines Schaumes etwa folgendermaßen vorstellen: Wenn eine Luftblase durch die betreffende Flüssigkeit tritt, so umkleidet sie sich infolge der Adsorption mit einer Oberflächenhaut, und wenn sie eben daran ist, aus der Flüssigkeit in den

[1]) Die Theorie der Schaumbildung stammt im wesentlichen von *Plateau*, Statique des liquides, II, S. 41 u. folg. (1873) und *Quincke*, Wied. Ann. **35**, 589 u. folg. (1888); siehe ferner namentlich *Gibbs*, Thermodynamische Studien. Leipzig 1892. S. 351 u. folg. Über die Adsorption von Saponin im Schaum von Saponinlösungen siehe *Stortenbeker*, Chem. Weekbl. **7**, 264 (1910).

Außenraum zu treten, hebt sie die dort schon vorhandene Haut in die Höhe und streckt einen Teil der Flüssigkeit zu einer Lamelle, an deren Oberfläche sich nun die zähen Oberflächenhäute von neuem bilden. Damit sich die Lamelle überhaupt ziehen läßt, müssen Oberflächenspannung und Dampfdruck genügend klein sein; daß sie sich aber so lange hält, beruht auf dem Vorhandensein der Oberflächenhäute, die ein mehr oder minder festes Gerüst abgeben. Sie bewirken ferner, daß die Flüssigkeit viel langsamer verdampft als von einer reinen Oberfläche (vgl. S. 1083), und daß sich die zwischen beiden Oberflächenhäuten der Lamelle befindliche Flüssigkeit nur sehr langsam, der Schwere folgend, abwärts bewegt. Die Reibung ist ja sehr groß, denn die Geschwindigkeit, mit der sich die Flüssigkeit, dem *Poiseuilleschen* Gesetze folgend, in einer Kapillaren bewegt, ist ja der vierten Potenz des Radius proportional und daher bei dem äußerst kleinen Querschnitt der Lamelle sehr klein. Die eigentliche Zähigkeit der Flüssigkeit in Masse wird fraglos auch wichtig sein; eine große Zähigkeit ist der Schaumbeständigkeit günstig.

Die Besonderheiten der Oberflächenhäute werden sich nicht bloß bei der verschieden großen Beständigkeit der Schäume geltend machen, sondern auch bei einer Reihe anderer Eigenschaften; ob ein Schaum groß- oder kleinblasig ist, ob die Blasen elastisch oder starr sind u. a. m., wird wesentlich von Eigentümlichkeiten der Häute abhängen. Die Seifenlösungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie sehr elastische Blasen herzustellen erlauben, die, ob klein, ob groß, eine ganz glatte, biegsame Oberfläche zeigen. Es wäre zu prüfen, ob dies mit der auf S. 997 erörterten Tatsache zusammenhängt, daß die aus Seifenlösungen sich abscheidenden Gele und Koagele langgestreckte, biegsame Micellen enthalten. Die Oberflächenhäute haben, was ohne weiteres einleuchtet, die gleiche, fadenziehende Beschaffenheit wie die Seifengallerten in Massen. Im Gegensatz dazu sind die Blasen aus Saponinlösungen viel starrer[1]): Saugt man aus einer Blase, die man an einer Pfeife aufgeblasen hat, die Luft rasch heraus, so sinkt sie zu einem faltigen Sack zusammen, der bei stärkerer Luftentziehung Knicke zeigt, bei erneutem Blasen aber wieder zu einer glatten Kugel wird. Dieser Vorgang läßt sich mehrfach wiederholen. Der Zusatz von Glyzerin, der bei vielen Vorschriften zur Bereitung guter Seifenlösungen empfohlen wird, ist nicht nur insofern günstig, als er die Zähigkeit der Flüssigkeit in Masse erhöht, sondern weil er die Oberflächenhäute biegsam und weich macht. Dies geht auch noch daraus hervor, daß die Starrheit der Saponinhäutchen gleichfalls durch Glyzerin stark verringert

1) *Boys*, Seifenblasen. Übersetzt von *G. Meyer*. Leipzig 1913. S. 82—83.

wird; glyzerinhaltige Saponinlösungen nähern sich in ihrem Verhalten den Seifenlösungen, ohne sie zu erreichen.

Gröbere, sehr starre Teilchen, die sich in der Oberfläche befinden, genügen anscheinend nur, um kleinblasige, unbeständige Schäume entstehen zu lassen. Es ist keineswegs erforderlich, daß die in der Oberfläche angesammelten festen Teilchen aus der Lösung selbst entstanden sind. Sie können sehr wohl als schlecht benetzbare Pulver in die Oberfläche gebracht worden sein. So erzeugt man absichtlich kleinblasige Schäume bei den auf S. 217 erwähnten Schaumschwimmverfahren: das mit dem Öl überzogene Wasser hat die verlangte kleine Oberflächenspannung und den niedrigen Dampfdruck; das fein zerriebene, zum Teil schlecht benetzbare Erzpulver, das sich, infolge der gleichen Größe der Oberflächenspannung, über die ganze Oberfläche gleichmäßig verteilt, erzeugt gewissermaßen eine feste Haut, indem die Beweglichkeit der Flüssigkeit zwischen den Erzteilchen stark herabgesetzt ist. Wenn übrigens bisher von Oberflächenhäuten die Rede war, so braucht man nicht bloß an die äußerst dünnen Gelschichten zu denken, wie sie früher (S. 1033) erörtert wurden; es ist natürlich auch möglich, daß die Koagulation des adsorbierten Kolloids an der Oberfläche zur Bildung nicht zusammenhängender gröberer Flocken führt, die aber dann, ähnlich wie die eben besprochenen Pulver, die Schaumfähigkeit verursachen können. Elastische, großblasige Schäume wird man allerdings wohl nur bei dünnen, homogenen Gelschichten als Oberflächenhäuten erwarten dürfen.

Alle Umstände, die in diesem Sinne für die Schaumbildung vorteilhaft sind, müssen auch das Emulgieren begünstigen, wie es ja in der Tat der Fall ist (vgl. S. 832): Auch dabei muß eine Adsorption vorhanden sein, die Bildung einer Grenzflächenhaut, die zäh ist und die Vereinigung der Teilchen verhindert. Auch dort können gröbere Pulver, die an der Grenzfläche haften, die aus dem Sol entstandenen Grenzflächenhäute zum Teil ersetzen.

Welchen Einfluß elektrische Einflüsse haben, ist noch kaum geprüft worden. Es kann jedenfalls eine Reihe von Umständen wirksam sein: die Ladung der festen Teilchen gegen die Flüssigkeit, ihre Ladung gegen das Gas, und die Ladung der Flüssigkeit gegen das Gas. Wahrscheinlich hat man immer mehr mit dem elektrokinetischen Potential ζ, weniger mit der Phasengrenzkraft ε zu rechnen, demgemäß, soweit die Gase hineinspielen, mit den balloelektrischen Erscheinungen. Die elektrischen Einflüsse kommen vielleicht weniger unmittelbar für die Beständigkeit der Schäume in Betracht, als mittelbar: Sie sind verantwortlich dafür, in welche Phasengrenze sich die Teilchen hineinbegeben und in welchem Grade sie etwa koagulieren und dadurch den Feinbau des Schaumes verändern.

Wie gelöste Stoffe die Schaumbildung beeinflussen, ist im einzelnen an gut gekennzeichneten Fällen noch nicht untersucht worden. Ziemlich eindeutig scheint das Verhalten kapillaraktiver Stoffe zu sein. Man muß dann immer mit der Verdrängung schaumbildender Stoffe durch den kapillaraktiven Fremdstoff von der Oberfläche rechnen. Ist der kapillaraktive Fremdstoff imstande, Oberflächenhäute zu geben und somit schaumbildend zu wirken, so wird die Flüssigkeit ihre Fähigkeit zu schäumen behalten, nur daß der Schaum die Eigentümlichkeiten annehmen wird, die der kapillaraktive Fremdstoff besitzt. Einen solchen Fall hat man, wenn man eine Seifenlösung einer Saponinlösung zusetzt. Eine Seifenlösung hat unter vergleichbaren Konzentrationen eine kleinere Oberflächenspannung als eine Saponinlösung, Seife verdrängt also das Saponin. *Boys*[1]) erwähnt einen Versuch, daß ein Tropfen einer Seifenlösung, zu 30 g einer Saponinlösung zugesetzt, genügte, um das eben (S. 1092) erwähnte auffallende, sackartige Zusammenziehen der Saponinblasen zu verhindern. Nach Zusatz von drei Tropfen war die Oberflächenhaut leicht beweglich und elastisch, wie bei Blasen aus reiner Seifenlösung. Hierauf beruht es auch, daß Stoffe wie Seife und Saponin eine Trennung von Erzen nach dem Schaumschwimmverfahren vereiteln können; sie beschlagnahmen die Schaumflächen und verhindern so, daß sich dort die hydrophoben Erzteilchen ansammeln, die von der hydrophilen Gangart getrennt werden sollen.

Ist der kapillaraktive Stoff nicht imstande, Oberflächenhäute zu bilden, so zerstört er durch Verdrängen der schaumbildenden Stoffe die Fähigkeit zu schäumen mehr oder minder völlig. Hierauf beruht es, daß Saponinlösungen, die Isobuttersäure enthalten, keinen haltbaren Schaum geben. Sie tun es aber, wenn man die Isobuttersäure neutralisiert, weil man dann das kapillarinaktive Salz statt der kapillaraktiven Säure in der Lösung hat. Daß eine Saponinlösung auf Zusatz von Alkohol die Fähigkeit zu schäumen verliert, hat nur zum Teil in dieser Verdrängung seinen Grund; wesentlich ist auch der Umstand, daß Saponin in alkoholischen Lösungen wahrhaft gelöst ist und in diesen auch deshalb keine Oberflächenhäute gibt. Die zuerst von *Quincke*[2]) beschriebene merkwürdige Erscheinung, daß Äthyläther in winzigen Mengen die Schaumfähigkeit zerstört — es genügt, eine Ätherflasche in der Nähe eines mit schäumendem Bier gefüllten Glases zu öffnen, um den Schaum sofort zusammenfallen zu lassen —, rührt wohl wieder von einer Verdrängung der Schaumbildner durch den kapillaraktiven Äther her.

---

[1]) *Boys*, S. 84, loc. cit., S. 1092.
[2]) Wied. Ann. **35**, 593 (1888).

Die Frage nach der Erzeugung eines schönen, nicht zu kleinblasigen, haltbaren Schaumes spielt bei der Bierbereitung eine wichtige Rolle. Daher sind die meisten Untersuchungen über Schäume an dieser kolloidchemisch nicht gerade einfachen Flüssigkeit angestellt worden. Man mißt die Schaumbildungsfähigkeit so, daß man das Bier in hohen, zylindrischen, kalibrierten Gefäßen in regelmäßiger Weise umschüttelt und die Zeit bestimmt, innerhalb der der Schaum um eine bestimmte Höhe zusammengefallen ist. Nach neueren Untersuchungen von *Windisch* und *Bermann*[1]) ist eine Reihe von Stoffen an der Güte des Schaumes beteiligt. Eiweißstoffe sind die eigentlichen Schaumbildner. Sie erniedrigen die Oberflächenspannung und bedingen die Bildung der festen Oberflächenhäute. Aber sie genügen anscheinend nicht, um den Schaum hinreichend haltbar zu machen. Es sind noch andere Kolloide des Bieres, der Weizengummi und weitere dextrinartige Stoffe wichtig. Diese wirken wohl einmal in Folge der Erhöhung der Zähigkeit; dann vielleicht dadurch, daß sie, ähnlich wie das Glyzerin (vgl. S. 1092), die Oberflächenhäute weicher und elastischer werden lassen. Vielleicht geben auch die Eiweißstoffe allein zu grobe Flocken, während bei Gegenwart jener anderen Kolloide die feinkörnigere Abscheidung eine elastischere Oberflächenhaut bedingt.

Die Saponine werden dazu verwendet, um Limonaden und ähnlichen Getränken die Eigenschaft des Schäumens zu verleihen. Es genügen sehr kleine Mengen hierzu. Eine Lösung, die 0,01 g Saponin i. L. enthält, schäumt sehr stark. Daß so kleine Mengen wirken, ist verständlich, wenn man bedenkt, daß sie vielleicht fast vollständig infolge der Adsorption an die Oberfläche gelangen.

Die mechanischen Eigenschaften der Schaumblasen und Lamellen und ihr Einfluß auf die Beständigkeit der Schäume.

Die mechanischen Eigenschaften der Lamellen und der einzelnen Schaumblasen sind von entscheidendem Einfluß auf die Beständigkeit der Schäume[2]). Es sind zunächst die Einflüsse zu betrachten, die auf die Dicke der Lamellen wirken. Wenn eine aus der Flüssigkeit heraussteigende Gasblase eine verhältnismäßig dicke Flüssigkeitslamelle mitnimmt, so wird zunächst überschüssige Flüssigkeit infolge der Schwere rasch abfließen.

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei **36**, 319 (1919); **37**, 109, 121, 129, 137, 145, 153 (1920).

[2]) Eine eingehende Erörterung bei *Plateau*, Statique des liquides, Bd. II, S. 108 u. folg.

Die Geschwindigkeit eines derartigen Abfließens nimmt aber mit abnehmendem Querschnitt der Lamellen schnell ab, weil ja, wie eben erwähnt, nach dem *Poiseuilleschen* Gesetz die aus einem Kapillarrohr in der Zeiteinheit ausfließende Flüssigkeitsmenge der vierten Potenz des Radius proportional ist. *Gibbs*[1]) hat die Geschwindigkeit, mit der sich die Flüssigkeit in einer Lamelle abwärts bewegt, berechnet, indem er den Vorgang einfach dem Abfließen einer zwischen zwei parallel stehenden Platten befindlichen Flüssigkeit gleichsetzte. Es ergaben sich folgende Werte.

Tabelle 191.

Abflußgeschwindigkeit der Flüssigkeit aus einer Lamelle.

Dicke der Lamelle in mm	Abflußgeschwindigkeit
0,01	0,01 $\frac{cm}{sec}$
0,001	0,00028 $\frac{cm}{sec}$ oder 0,167 $\frac{mm}{Minute}$
0,0001	0,000019 $\frac{cm}{sec}$ oder 0,278 $\frac{mm}{Stunde}$

Danach sollte also bei mikronischer Dicke die Geschwindigkeit des Abwärtsfließens der Flüssigkeit und damit die Veränderungsgeschwindigkeit der Lamelle gering sein. Betrachtet man aber eine über einen Drahtring ausgebreitete, senkrecht stehende Seifenwasserlamelle, so findet man, daß die Abnahme der Dicke der Lamelle offenbar viel rascher vor sich geht, wie man aus dem Auftreten der Interferenzfarben erkennen kann. Dies ist, wie *Gibbs*[2]) zuerst bemerkt hat, eine Folge der Oberflächenspannung. Der Ort, wo die Lamelle an den Draht grenzt, sieht im Querschnitt so aus, wie ihn Fig. 157 darstellt: Unmittelbar am Draht, dessen Querschnitt durch *a* wiedergegeben ist, verbreitert sich die Lamelle bei *c* und wird dort von nach außen konkaven Flächen mit

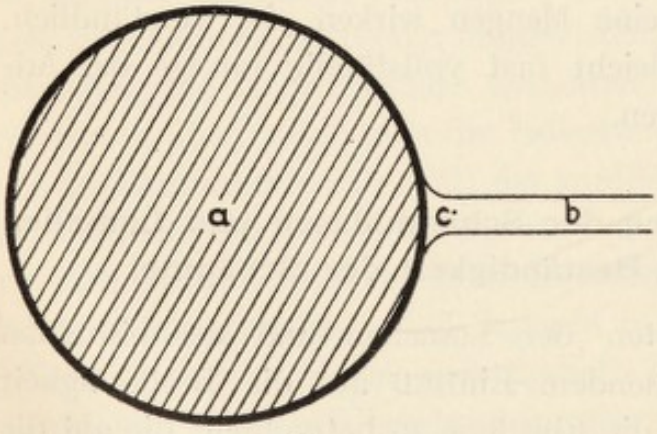


Fig. 157.

[1]) Thermodynamische Studien. Leipzig 1892. S. 361; neuberechnet von *Boys*, Seifenblasen, S. 126; loc. cit., S. 1092.

[2]) Thermodynamische Studien, S. 362—363.

kleinem Krümmungsradius begrenzt. Die Oberflächenspannung ist bestrebt, die Oberfläche möglichst zu verkleinern, also durch Ansammeln von Flüssigkeit bei *c* die Krümmung zu verringern; es wird demgemäß Flüssigkeit vom Innern der Lamelle *b* nach *c* hineingesaugt und dadurch die Dicke der Lamelle verkleinert. Dieser Umstand ist es, der — wie die unmittelbare Beobachtung zeigt — die rasche Veränderung der Lamellendicke bewirkt.

Gibbs hat mit Recht darauf hingewiesen, wie merkwürdig es eigentlich ist, daß sich eine vertikal, etwa in einem Ring, ausgebreitete Lamelle überhaupt hält. Ist die Oberflächenspannung überall gleich, so werden die mittleren Teile ebenso stark von den über ihnen befindlichen Teilen nach oben gezogen wie von den unten befindlichen nach unten. Sie sollten also infolge der Schwere herabsinken; hiervon ist aber nichts zu bemerken. Wahrscheinlich beruht dies darauf, daß durch ein solches Sinken die oberflächenaktiven, an der Oberfläche befindlichen Stoffe unten stärker zusammengedrängt werden, während der obere Teil der Lamelle an ihnen verarmt. Die Oberflächenspannung ist also oben ein wenig größer als unten, und dieser geringe Zug nach oben begegnet der Wirkung der Schwere.

Hieraus erkennt man übrigens, wie wenig eine Seifenlamelle für den oben auf S. 9 betrachteten Versuch zur Ableitung des Begriffs der Oberflächenspannung geeignet ist: bei der Dehnung einer solchen Lamelle bleibt die Oberflächenspannung keineswegs konstant, sondern sie kann infolge des Abnehmens der Oberflächenkonzentration an kapillaraktivem Stoff zunehmen.

Die Verdampfung wird als ein die Beständigkeit beeinflussender Umstand meist nur in Frage kommen, wenn sich die Schaumlamelle in trockener Luft befindet.

Wie äußert sich das Dünnerwerden der Lamelle, und welcher Grenzwert der Dicke wird dabei schließlich erreicht? Man kann die hierbei auftretenden Erscheinungen entweder an Lamellen verfolgen, deren Flächen senkrecht stehen, und bei denen Schwere und Oberflächenspannung die Abnahme der Dicke bedingen; oder, was vielleicht noch zweckmäßiger ist, man bewirkt diese Dickenabnahme mit Hilfe der Zentrifugalkraft, wie es *Rickenbacher*[1]) getan hat: Die Lamelle ist in einer horizontalen Ebene über eine Trommel ausgebreitet, die um eine vertikale Achse drehbar ist. Das Dünnerwerden läßt sich zunächst an dem Auftreten der glänzenden

[1]) Kolloidchem. Beihefte 8, 139 (1916).

Interferenzfarben erkennen. Sie beruhen auf der Interferenz des Lichtes, das an der vorderen und hinteren Fläche der Lamelle reflektiert wird. Eine einfache Theorie dieser Farben findet man in der erwähnten Schrift von *Boys*[1]). Die ursprünglich weißliche Lamelle durchläuft bei abnehmender Dicke die Farben Grünlichblau, Rot und Gelb, die zuerst als Farben höherer Ordnung ziemlich matt sind, schließlich als Farben erster Ordnung sehr glänzend werden. Da um so mehr Licht reflektiert wird, je schiefer es einfällt, so sind die Farben besonders schön, wenn die Lamellen von seitlichem Licht beleuchtet werden. *Boys* gibt eine Farbentafel, auf Grund deren man aus der Farbe der Lamelle bei einem bestimmten Einfallswinkel auf die scheinbare Dicke schließen kann, und eine Tabelle der Umrechnungsfaktoren, um aus dieser scheinbaren Dicke die wahre Dicke zu berechnen.

Wird die Lamelle — und zwar soll es sich stets um eine Lamelle aus reiner oder glyzerinhaltiger Seifenlösung handeln — noch dünner, so treten die merkwürdigen, vielfach untersuchten schwarzen Flecke[2]) auf, die sich ausbreiten und unter Umständen die ganze Lamelle einnehmen. Man hat ihre Dicke in verschiedener Weise bestimmt, entweder durch Messen der elektrischen Leitfähigkeit[3]) oder auf einem optischen Wege[4]), z. B. auf Grund der Verschiebung der Interferenzstreifen von Licht, das eine Reihe schwarzer Lamellen durchsetzt hat. Bei der Messung auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit muß man voraussetzen, daß die spezifische Leitfähigkeit der dickeren Teile der Lamelle — des farbigen Blattes — der des schwarzen Blattes gleich ist. Dies ist aber nur angenähert der Fall, wenn die Seifenlösung eine erhebliche Menge eines Fremdelektrolyten, z. B. von Kaliumnitrat, enthält; nur dann stimmen die auf elektrischem und optischem Wege gemessenen Dicken überein, und zwar ergeben sich Werte von 5—15 $\mu\mu$[5]). Bei elektrolytarmen Lösungen nimmt die Leit-

[1]) Seifenblasen, S. 101 u. folg.; loc. cit., S. 1092; siehe auch *Reinold* u. *Rücker*, Phil. Trans. Roy. Soc. London **172**, 447 (1881).

[2]) Sie sind namentlich von *Reinold* u. *Rücker* untersucht worden in folgenden Arbeiten: *Rücker*, Nature **16**, 331 (1877); **28**, 389 (1883); Journ. Chem. Soc. **53**, 222 (1888); *Reinold* u. *Rücker*, Proc. Roy. Soc. London **26**, 334 (1877); **31**, 524 (1881); **40**, 441 (1886); Phil. Trans. Roy. Soc. London **172**, 447 (1881); **174**, 645 (1883); **177**, 627 (1885); **184**, A, 505 (1893). Phil. Mag. (5) **19**, 94 (1885).

[3]) *Reinold* u. *Rücker*, Phil. Trans. Roy. Soc. London **174**, 645 (1883).

[4]) *Reinold* u. *Rücker*, zit. unter [2]), dann *Drude*, Wied. Ann. **43**, 158 (1891); *Johonnott*, Phil. Mag. (5), **47**, 501 (1899).

[5]) *Reinold* u. *Rücker*, Phil. Trans. Roy. Soc. London **184**, A, 505 (1893).

fähigkeit im dünnsten Teil des bunten Blattes beim Übergang zum schwarzen Blatt erheblich zu.

Es darf als sicher gelten, daß dieses schwarze Blatt stofflich von den dickeren Lamellen verschieden ist, und zwar besteht es wohl einfach, wie es *Rickenbacher*[1]) zuerst aussprach, aus den zähen gallertigen Oberflächenhäuten, die die Schaumbildung überhaupt gestatten; es ist wohl möglich, daß zwischen den Häuten überhaupt keine flüssige Lösung vorhanden ist. Diese Häute sind wiederum, wie gesagt, nichts anderes als die gewöhnlichen, wahrscheinlich aus neutraler (oder saurer) Seife zusammengesetzten Micellen, die beim Erstarren einer Seifenlösung zu einem Gel beobachtet werden, und deren langfaserige Gestalt mehrfach (vgl. S. 997) hervorgehoben wurde. Da die Leitfähigkeit der seifenreicheren Oberflächenhaut größer ist als die der Lösung, so erklärt sich daraus, daß die Leitfähigkeit beim Übergang zum schwarzen Fleck zunimmt, während sich diese Verschiedenheit verwischt, wenn die Lösung an sich elektrolytreicher ist.

Diese Auffassung des schwarzen Blattes wird einem noch durch den Umstand aufgedrängt, daß es fast unstetig in das bunte Blatt übergeht. Schon *Gibbs*[2]) macht darauf aufmerksam, und *Reinold* und *Rücker*[3]) fanden, daß die schwarzen Flecke nie an ein Grau erster Ordnung grenzen, d. h. an Dicken von 20—40 $\mu\mu$; die kleinste angrenzende Dicke, die beobachtet wurde, war ein Weiß erster Ordnung, also etwa 100 $\mu\mu$. Häufiger ergaben sich Farben höherer Ordnung (über 300 $\mu\mu$), so daß bisweilen die angrenzende Schicht über 100mal dicker war als der schwarze Fleck. Dieser unstetige Übergang verschwindet, wenn man einen elektrischen Strom durch die Lamellen schickt[4]) — die Stromlinien in der Lamellenfläche — derart, daß der Stromsinn vom dickeren zum dünneren Teil gerichtet ist. An Stelle des scharfen Übergangs treten die fehlenden grauen Farben erster Ordnung hervor. Unterbricht man den Strom, so stellt sich in 10—15 Sekunden der alte unstetige Übergang wieder her.

Man kann dies Verhalten wohl folgendermaßen erklären: Sobald sich die Micellen der beiden Oberflächenhäute der Lamelle hinreichend genähert haben, tritt die Anziehungskraft auf, wie man sie bei der Koagulation beobachtet hat (vgl. S. 593), und wie sie ein gleichförmiges Gel herzustellen erlaubt. Die beiden Häute pressen gewissermaßen die noch

[1]) Loc. cit., S. 1097; *Gibbs* (Thermodynamische Studien, S. 365) vertritt schon die gleiche Ansicht.

[2]) Thermodynamische Studien, S. 365; loc. cit., S. 1096.

[3]) Proc. Roy. Soc. London **26**, 334 (1877).

[4]) *Reinold* u. *Rücker*, Phil. Mag. (5) **19**, 94 (1885).

zwischen ihnen befindliche Flüssigkeit infolge dieser Anziehung heraus. Die Wirkung des elektrischen Stromes beruht auf einer Elektrosmose[1]). In kurzen Zeiten sind die beiden Häute nicht so verschmolzen, daß man nicht, wie in einer Kapillare, die Flüssigkeit aus dem dickeren Teil der Lamelle elektrosmotisch hineintreiben könnte. Im Einklang mit dieser Auffassung bewegt sich die Flüssigkeit im Stromsinn. Denn es ist keine Frage, daß die Häute negativ der Lösung gegenüber geladen sind. Man möchte erwarten, daß nach längeren Zeiten, wenn die Häute inniger verschmolzen sind, dieser Versuch zunehmend schwerer gelingt.

Das schwarze Blatt verändert sich auch durchaus umkehrbar mit Temperatur und Druck. So fand *Johonnott*[2]), wie eine bei 20° aus einer Natriumoleatlösung hergestellte schwarze Lamelle mit einer Dicke von 15 $\mu\mu$ bei tieferen Temperaturen dicker wurde (bis etwa 40 $\mu\mu$), wohl infolge einer Aufquellung, bei hohen Temperaturen dünner, bis hinunter zu 5 $\mu\mu$. Diese Umkehrbarkeit bringt es mit sich, daß auch so feine Lamellen und damit ein Schaum, dessen Lamellen zum Teil so fein geworden sind, weit beständiger sind, als es die Zartheit der Lamellen vermuten läßt. Daß das schwarze Blatt überhaupt merklich beständig ist, rührt daher, daß es gallertig zäh und wahrscheinlich aus langfaserigen Micellen zusammengesetzt ist.

Bezüglich der Oberflächenspannung sind die schwarzen Flecke nicht erkennbar von dem bunten Blatt verschieden[3]). Wäre dies der Fall, so müßten ja lebhafte Bewegungen auf der Lamelle stattfinden. Es ist die Gleichheit der Oberflächenspannungen verständlich, wenn man bedenkt, daß die Flecke wie das bunte Blatt mit derselben Oberflächenhaut an den Gasraum grenzen. Auf der gleichen Ursache beruht ja die Unveränderlichkeit der Oberflächenspannung über einen weiten Bereich höherer Konzentrationen in Lösungen kapillaraktiver Stoffe (vgl. S. 433).

Die Mannigfaltigkeit bezüglich der Dicke von Seifenblättern ist damit nicht erschöpft. Schon *Newton* erwähnt zwei verschiedene Arten schwarzer Flecke, und *Reinold* und *Rücker*[4]), *Johonnott*[5]) und *Rickenbacher*[6]) fanden in der Tat, daß bei manchen Lamellen auf das erste schwarze Blatt

---

[1]) Auch *Wiedemann* [Elektrizität I, 1012 (1893)] erklärt die Erscheinung auf Grund der Elektrosmose, ohne allerdings die Oberflächenhäute zu berücksichtigen.

[2]) Loc. cit. S. 427.

[3]) *Reinold* u. *Rücker*, Phil. Trans. Roy. Soc. **177**, 627 (1886).

[4]) Phil. Trans. Roy. Soc. London **184**, A, 512 (1893).

[5]) Phil. Mag. (5) **47**, 506 (1899).

[6]) Kolloidchem. Beihefte **8**, 163 u. folg. (1916).

bei weiter abnehmender Dicke ein zweites folgt. Es scheint plötzlich aufzutreten, durch eine ziemlich unregelmäßig gezogene schwarze Linie vom ersten Blatt abgegrenzt zu sein und ist vielleicht in der Oberflächenspannung etwas verschieden, denn nach *Johonnott* bewegen sich Flecke des zweiten Schwarz auf den Flecken des ersten umher, wenn auch die unmittelbare Messung keinen deutlichen Unterschied bezüglich der Oberflächenspannung ergab. *Rickenbacher* fand die elektrisch gemessene Dicke des zweiten Blattes etwa halb so groß als die des ersten — 7,3 $\mu\mu$ gegen 13,5 $\mu\mu$ —, und ähnliches geht aus den Messungen *Johonnotts* hervor[1]). Man möchte glauben, das zweite Schwarz bestände im Gegensatz zum ersten aus einer einzigen Oberflächenhaut.

Die hier vertretene Anschauung, daß sich schwarze Flecke und buntes Blatt chemisch unterscheiden, insofern als das schwarze Blatt nur aus Oberflächenhäuten besteht, ist ungezwungener als eine zunächst von *Reinold* und *Rücker*[2]) aufgestellte, rein physikalische Theorie. Sie erörtern die Möglichkeit, es handle sich um eine Erscheinung, die mit der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Lamellendicke, — entsprechend ihrer Abhängigkeit von der Teilchengröße (vgl. S. 63) — zusammenhänge; es könne etwa die Oberflächenspannung schon bei Dicken von 20—100 $\mu\mu$ kleiner sein als die der dickeren Teile, während sie aus schwer erkennbaren Gründen bei der noch kleineren Dicke der schwarzen Flecke wieder wachsen soll. So könnte das schwarze Blatt mit dem bunten Blatt bei gleicher Oberflächenspannung im Gleichgewicht stehen, nicht aber mit Lamellen von dazwischen liegenden Dicken. Bisher ist sonst noch keine Erscheinung bekannt, nach der eine bestimmte Größenordnung von Kolloidteilchen als unbeständig ausfiele.

Wie sich die Lamellen im Gleichgewicht zu Blasen, die Blasen zu einem Schaum anordnen, wird durchaus von der Oberflächenspannung bestimmt, die stets ein Minimum von Oberfläche anstrebt. Es ergibt sich, daß nie mehr als drei Lamellen in einer Kante zusammenstoßen, nie mehr als vier Kanten oder sechs Lamellen sich in einem Punkte schneiden, und zwar schneiden sich Lamellen wie Kanten unter Winkeln von 120° [3]). Die Schaumblasen sind daher im Querschnitt unregelmäßige Sechsecke mit gleichen Winkeln von 120°. Haben sich beim Aufblasen eines Schaumes Blasen gebildet, bei denen etwa mehr als drei Lamellen in einer Kante zusammenstoßen, so gleiten die Lamellen so lange aneinander hin, bis

[1]) Phil. Mag. (6) **11**, 746 (1906).
[2]) Trans. Roy. Soc. London **177**, 679 u. folg. (1886).
[3]) *Plateau*, Statique des liquides I, S. 294 u. folg.

die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist. Diese Erscheinungen lassen sich gut in einem großen Beobachtungstrog verfolgen, dessen gläserne Seitenwände um etwa 1,5 cm voneinander entfernt sind, und in dem man etwas Seifenlösung zu einem Schaum aufbläst[1]).

Bei derartigen Versuchen macht sich der Unterschied zwischen den elastischen Seifenlamellen und den starren Saponinlamellen bemerkbar. Beim Seifenschaum vollzieht sich dieser Ausgleich unter ständiger Veränderung der Lamellendicke und demnach der Farbe so, daß man nicht imstande ist, mit Sicherheit den Lebenslauf einer einzelnen Lamelle zu verfolgen. Anders beim Saponinschaum. Die Lamellen sind so starr, daß sich bestimmte Farbenflecke unverändert auf einer Lamelle erhalten, und wenn bei dem Anstreben des Gleichgewichtszustandes gewisse Lamellen zerplatzen bzw. sich zu neuen Lamellen vereinigen, so kann man an diesen unveränderlichen Farbenflecken die Geschichte der betreffenden Lamellen ablesen[2]).

Da sich eine einzelne Schaumblase infolge der Oberflächenspannung zu verkleinern strebt, so steht das in ihr befindliche Gas unter einem Druck, der um so größer ist, je größer die Krümmung, je kleiner der Radius der Blase ist. Es sind viele Versuche bekannt, die diesen Druck sichtbar machen: bläst man an einem Rohrende eine Seifenblase auf und läßt sie sich dann zusammenziehen, so ist der am anderen Rohrende auftretende Luftzug stark genug, eine Kerze auszublasen. Ein Schaum sammelt daher die in ihn hineingeblasene Luft wie ein Luftkissen und ist, wie dieses, elastisch und widerstandsfähig. Ein zweiter Umstand, der einen Schaum gegen Eingriffe durch feste Körper so widerstandsfähig macht, ist der folgende: Wenn der feste Körper benetzt wird, — und dies ist die Regel bei so gut benetzenden Lösungen, wie Seifen- und Saponinlösungen, — so wird er notwendig in die flüssigkeitsreichen Kantenkanäle hineingezogen und braucht den Bau des Schaumes an entfernteren Stellen durchaus nicht zu stören. *Rhumbler*[3]) hat überraschende Versuche dieser Art angestellt. Eisenfeilicht oder Schrotkugeln können durch einen Seifenschaum fallen, ohne daß die Lagerung der Schaumkammern irgendwie geändert wird. Schaumhüllen, wie sie vielfach von Lebewesen als Hülle benutzt werden, können also einen erheblichen Schutz gewähren.

Die zu den hier erörterten Versuchen erforderlichen Seifenlösungen müssen mit besonderer Sorgfalt hergestellt werden. *Plateau*[4]) empfiehlt nach seinen

[1]) *Boys*, Seifenblasen, S. 63; loc. cit., S. 1092.
[2]) *Boys*, Seifenblasen, S. 84.
[3]) Ergebn. d. Physiol. **14**, 526—527 (1914).
[4]) Statique des liquides I, S. 163 u. folg.

Erfahrungen folgende Vorschrift: 1 Teil Marseiller Seife wird in 40 Teilen destillierten Wassers bei gelinder Wärme gelöst und filtriert, 3 Volumen dieser Lösung werden mit 2,2 Volumen Glyzerin gemischt. Das Gemisch bleibt 7 Tage stehen, wird dann durch Eintauchen in Eiswasser auf + 3° abgekühlt und der entstandene Niederschlag bei der gleichen Temperatur abfiltriert. Das Filtrat ist nach einigen Tagen zum Gebrauch fertig. Einige Abänderungen dieser Vorschrift hält *Boys*[1]) für günstig. Er nimmt statt der Marseiller Seife ölsaures Natrium im gleichen Gewichtsverhältnis zum destillierten Wasser, macht mit dieser Lösung eine Flasche zu drei Vierteln voll und füllt nach eintägigem Stehen mit Glyzerin auf. Dann wird stark umgeschüttelt, eine Woche im Dunklen stehen gelassen, vom Schaum abgehebert und zu jedem Liter Flüssigkeit 2—3 Tropfen einer konzentrierten Ammoniaklösung zugesetzt. Die fertige Lösung wird in einer mit einem Glasstopfen versehenen Flasche im Dunklen aufbewahrt. *Boys* vermeidet grundsätzlich bei der Herstellung jedes Erwärmen und jedes Filtrieren und beim Aufbewahren möglichst den Zutritt von Luft.

Als Lösung eines mehr anorganischen Stoffes, die merklich schäumt, sei die des Ferriazetats erwähnt[2]).

D. Disperse Gebilde mit festem Dispersionsmittel.

Disperse Gebilde mit festem Dispersionsmittel sind überaus verbreitet und wichtig. Ihre nähere Untersuchung erweist sich als recht schwierig. Das Ultramikroskop hat noch am weitesten geführt, aber es hat sich bisher nicht allgemein anwenden lassen, teils wegen der mechanischen Eigenschaften der dispersen Gebilde, teils wegen ihrer starken Lichtabsorption. Ein auf äußerst dünne Schichten fester Stoffe anwendbares ultramikroskopisches Verfahren wäre von großem Nutzen. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß alle die Vorgänge, wie Koagulation, Peptisation, dann die elektrokinetischen Erscheinungen, wegen der Starrheit des Dispersionsmittels mehr oder minder völlig zurücktreten und man daher auf die Schlüsse verzichten muß, die man sonst aus ihnen ziehen kann.

Feste Schäume.

Gebilde, bei denen ein Gas in einem festen Gerüst verteilt ist, sind schon verschiedenfach betrachtet worden, so die Xerogele, dann die festen Niederschläge, die sich aus Gasen abscheiden (vgl. S. 1087). Bei ihnen hat man es als sicher anzusehen, daß das Gas nicht eigentlich die disperse

[1]) Seifenblasen, S. 133.

[2]) *Plateau*, Statique des liquides II, S. 20.

Phase bildet, sondern daß die von ihm erfüllten Kapillarräume weitgehend zusammenhängen. Einen eigentlich festen Schaum erhält man, wenn ein gewöhnlicher flüssiger Schaum beim Eintrocknen erstarrt, wie das bei Saponinschaum z. B. geschehen kann.

Daß man aus Glas Blasen erzeugen kann, hat, wie *Boys*[1]) betont, durchaus andere Gründe als das Erzeugen von Seifenblasen. Beim Glas hat man keine zähen Oberflächenhäute; seine Schmelze ist vielmehr durchaus homogen. Sie ist aber sehr zäh und geht ganz stetig beim Abkühlen in den amorph-festen Zustand über. Beim Glasblasen werden deshalb die dünnsten Stellen infolge der rascheren Abkühlung leichter fest, die dickeren sind noch weich und ermöglichen daher ein weiteres Aufblasen zu einem gleichmäßig dicken Blatt. Auf den gleichen Gründen beruht es wohl, daß man Blasen aus geschmolzenen Harzen, denen man etwas Wachs oder Paraffin zugesetzt hat, herstellen kann[2]).

Feste Sole.

Als feste Sole sollen Gebilde bezeichnet werden, deren Dispersionsmittel fest ist — kristallinisch oder amorph-fest —, während die disperse Phase wie bei den Solen flüssig oder fest sein kann. Es lassen sich, wenn nötig, auch wieder feste Emulsoide und feste Dispersoide unterscheiden.

Einen schönen Fall eines festen Emulsoids hat *Gernez*[3]) beim sogenannten schwarzen Phosphor beobachtet. Schon *Thenard*[4]) beschrieb ein Phosphorpräparat, das beim Erstarren völlig schwarz wurde; er hatte es zufällig in die Hände bekommen, war aber außerstande, es von neuem wiederzugewinnen. Ähnlichen Schwierigkeiten begegnete zunächst *Blondlot*[5]), bis es ihm nachzuweisen gelang, daß man Phosphor mit Quecksilber erwärmen müsse, um den schwarzen Phosphor zu erhalten; er sei gewissermaßen durch das Quecksilber gefärbt. *Gernez* konnte die Erscheinung völlig aufklären: Quecksilber löst sich etwas in geschmolzenem Phosphor, und zwar erzielt man diese Auflösung besonders leicht, wenn die Grenzfläche groß ist, wie das etwa der Fall ist, wenn man den Phosphor mit einem

[1]) Seifenblasen, S. 81.

[2]) *Boys*, Seifenblasen, S. 81. Siehe z. B. auch über die Bildung von Bimsstein *Endell*, Zentralbl. f. Mineral., Geol. u. Paläontol. 1915, S. 69.

[3]) Ann. d. chim. et d. phys. (8), **21**, 1 (1910). Dieser »schwarze Phosphor« ist durchaus von dem schwarzen Phosphor zu unterscheiden, den *Bridgman* bei der Einwirkung hohen Druckes auf Phosphor erhalten hat [Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1344 (1914)].

[4]) Ann. d. chim. **81**, 109 (1812).

[5]) Compt. rend. **60**, 830 (1865); **70**, 856 (1870); **78**, 1130 (1874).

Quecksilbersalz reagieren läßt. Im geschmolzenen Phosphor ist das Quecksilber farblos gelöst. Kühlt man rasch ab, so scheidet es sich beim Erstarren in zahllosen ultramikronischen Kügelchen ab, die den Phosphor gleichmäßig durchsetzen und ihn schwarz färben. Die Kügelchen ließen sich in der Tat unter dem Ultramikroskop erkennen. Ihre Eigenschaften stimmten durchaus mit denen des metallischen Quecksilbers überein.

Zahlreiche Beispiele sind bekannt, in denen in ähnlicher Weise ein fester Stoff in feiner Verteilung einen zweiten durchsetzt. Viele Gläser, wie das bekannte Goldrubinglas, gehören hierher und zählen zu den ältesten technisch hergestellten kolloiden Gebilden. Dann die mehrfach berührten Photohaloide, von natürlich vorkommenden Gebilden das blaue Steinsalz u. a. m. Ehe auf diese im einzelnen eingegangen wird, sei erwähnt, daß *Gernez*[1]) im Anschluß an seine eben erwähnten Versuche eine Reihe solcher festen Sole hergestellt hat. So löst sich Quecksilberjodid in geschmolzenem Phosphor, dann in organischen Stoffen wie Paraffin, Naphthalin, Salol, Thymol, Benzophenon u. a. m. und scheidet sich beim Erstarren in äußerst fein verteilter Form aus, und zwar zunächst in der gelben, unter 126° unbeständigen. Diese wandelt sich im Laufe der Zeit mehr oder minder rasch in die bei Zimmertemperatur beständige rote Form um.

Die Rubingläser.

Das Goldrubinglas ist nicht nur eines der ältesten kolloiden technischen Erzeugnisse, sondern das erste Gebilde, in dem mit Hilfe des Ultramikroskops das Wesen des kolloiden Zustandes aufgeklärt wurde[2]). Diese Untersuchung gelingt gut mit dem Spaltultramikroskop, wenn man an Stelle des Beobachtungstroges ein parallelepipedisch geschnittenes Stück Goldrubinglas einführt, dessen dem Beleuchtungsobjektiv gegenüberliegende Fläche glänzend poliert ist. Das sorgfältige Polieren der Vorderfläche ist notwendig, weil sonst kein scharfes Bild des Spalts im Innern des Glases abgebildet wird. Die Notwendigkeit, den zu untersuchenden festen Gebilden eine glatte Fläche zu erteilen, ist eine der Schwierigkeiten ihrer ultramikroskopischen Erforschung. Bei geeignetem Goldgehalt des Glases gleicht das ultramikroskopische Bild völlig dem eines Goldsoles, nur daß die Teilchen in Ruhe sind.

Man gewinnt ein solches Goldrubinglas am besten, wenn man der Glasschmelze Gold einverleibt, sei es, wie es *Kunkel*, der Entdecker dieses

[1]) Ann. d. chim. et d. phys. (8), **21**, 283 (1910).
[2]) *Siedentopf* u. *Zsigmondy*, loc. cit., S. 2.

Glases, tat, in der Form des *Cassiusschen* Goldpurpurs, oder in der irgendeines Goldsalzes; die Schmelze wird rasch abgekühlt und dann von neuem angewärmt. Die rasch gekühlte Schmelze ist farblos. In welcher Form das Gold in ihr enthalten ist, scheint mir noch nicht endgültig ausgemacht zu sein. *Zsigmondy*[1]) vertritt die Anschauung, es sei nicht chemisch gebunden, sondern in wahrer übersättigter Lösung vorhanden. Er führt zugunsten dieser Ansicht einmal an, daß auch bei Gegenwart starker Reduktionsmittel die Schmelze zunächst farblos ist. Dann, daß sich das ganze Verhalten gut auf Grund der bekannten Eigenschaften von Keimbildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit erklären läßt: Die Keime entstehen aus einer übersättigten Lösung beim Abkühlen und wachsen beim Anwärmen infolge der vergrößerten Kristallisationsgeschwindigkeit heran. Man könnte gegen diese Anschauung anführen, daß man nach anderen Erfahrungen erwarten möchte, daß eine wahre Goldlösung nicht farblos wäre, sondern etwa die Farbe des Golddampfes hätte (vgl. S. 528), und daß die kolloiden Lösungen der Alkalimetalle tatsächlich die Farbe der betreffenden Metalldämpfe zeigten. Es wurde anderseits auch schon betont, daß dies nicht durchaus notwendig erscheint, und daß Metalle, die beim kathodischen Zerstäuben in einer geeigneten Salzschicht aufgefangen werden, in ihr atomar verteilt, sie nicht färben (vgl. S. 1089)[2]). Sollte es sich um eine Verbindung des Goldes handeln, so würde beim Erwärmen das Gold in feinverteilter Form aus ihr abgeschieden. Daß auch die Strahlen radioaktiver Stoffe an Stelle des Erwärmens die farblose Schmelze rot zu färben vermögen[3]), braucht nicht notwendig eine Zerstörung der chemischen Verbindung zu sein, sondern könnte auch bei der Aufhebung eines labilen gelösten Zustandes beobachtet werden. Die Tatsache, daß die durch die Strahlung erzeugte Färbung das Glas gleichmäßig durchsetzt, deutet darauf hin, daß namentlich die β-Strahlen wirksam sind[4]).

Erwärmt man die farblose Schmelze zu stark oder zu lange, so färbt sich das Glas blau und braun, die Goldteilchen koagulieren, vergröbern sich in dem genügend leichtflüssigen Glas, und es treten die Farbenumwand-

---

[1]) Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905. S. 128 u. folg; Kolloidchemie. 3. Aufl. S. 36.

[2]) *v. Weimarn* [Kolloidzeitschr. **11**, 287 (1912)] weist darauf hin, daß auch im natürlichen goldhaltigen Quarz das Gold in farbloser Verteilung vorkommen kann.

[3]) Nach *Soddy* zitiert von *Maxwell Garnett*, Trans. Roy. Soc. London **203**, A, 400 (1904).

[4]) *Maxwell Garnett*, Trans. Roy. Soc. London **205**, A, 267 (1906).

lungen auf, wie sie auf S. 524 geschildert wurden. Dem starken Färbevermögen kolloid gelöster Stoffe gemäß genügt eine kleine Menge von 0,1 g Gold auf 1 kg Glas, um das Glas kräftig rot zu färben[1]).

Ähnlich wie das Goldrubinglas verhalten sich die anderen Rubingläser, wie die des Silbers, Kupfers, Selens u. a. m. Beim Kupferrubinglas finden Gläser mit Teilchen ganz verschiedener Größe technische Verwendung: Das eigentliche rote Rubinglas mit ultramikroskopischen Teilchen, das undurchsichtige kupferrote Hämatinon mit mikroskopisch sichtbaren Teilchen und das Aventuringlas, das dem bloßen Auge sichtbare Kupferflitterchen enthält[2]). Auch diese Gläser verhalten sich Radiumstrahlen gegenüber ähnlich wie das Goldglas[3]).

Was die Formart der Metalle und die Gestalt ihrer Teilchen in diesen Gläsern anbetrifft, so gilt das gleiche, was auf S. 566 bemerkt wurde. Sie sind wahrscheinlich kristallinisch, weichen aber, wie die rote Farbe des Goldrubinglases schon lehrt, nur wenig von der Kugelform ab.

Ein ähnliches Gebilde wie diese Gläser ist eine von *R. Lorenz*[4]) beschriebene Schlacke, die Mangan in hochdisperser Form enthält.

Es sprechen eine Reihe Wahrscheinlichkeitsgründe dafür, daß Färbungen, die durch Schwefel hervorgerufen werden, z. B. beim Ultramarin, selbst bei den organischen Schwefelfarben, auf einer kolloiddispersen Verteilung des Schwefels (oder gewisser Schwefelverbindungen) beruhn[5]). Folgende Gründe sind es vor allem: Die Farben sind sehr mannigfaltig und von kleinen Veränderungen der Zusammensetzung der reagierenden Stoffe abhängig; beim Ultramarin wird das Gemisch von Schwefel, Silikaten und Salzen bei hoher Temperatur zusammengeschmolzen und die graue oder gelbliche »Ultramarinmutter«, wie das Goldrubinglas, erst durch erneutes vorsichtiges Erwärmen in das Ultramarin verwandelt; man kann auch in anderen Dispersionsmitteln (geschmolzenem Borax, Glyzerin) blaue Sole erhalten, die man als solche des Schwefels ansehen kann. Der ultramikroskopische Nachweis dispers verteilten Schwefels ist noch nicht geglückt.

---

[1]) Siehe *Keppeler* in *Dralle*, Die Glasfabrikation. München u. Berlin 1911. S. 128.

[2]) *Keppeler* in *Dralle*, Die Glasfabrikation, S. 130.

[3]) *Maxwell Garnett*, Phil. Trans. Roy. Soc. London **205**, A, 259 u. folg. (1906).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **92**, 35 (1915).

[5]) *W. Biltz*, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1904, S. 307; *Wo. Ostwald*, Kolloidchem. Beihefte **2**, 449 u. folg. (1911); Kolloidzeitschr. **12**, 61 (1913); Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, S. 154 u. folg.

Die gefärbten Salze.

Schon früher (vgl. S. 904) wurden kolloiddisperse Gebilde besprochen, die zu dieser Gruppe gehören. Es waren das die Kristalle, die beim Erstarren der *Lorenzschen* Pyrosole entstehen: Bleichloridkristalle, die kolloid verteiltes Blei enthielten, Thalliumchlorür mit Thallium als disperser Phase u. a. m. Diese getrübten Kristalle waren noch durchsichtig genug, gestatteten auch die Herstellung hinreichend glatter Flächen, daß man mit dem Ultramikroskop ihren Bau aufklären konnte. Sie entstehen bekanntlich schon bei der Abkühlung der betreffenden Schmelzen; in sehr ausgeprägter Form, wenn man die Schmelze des Salzes auf das betreffende Metall einwirken läßt oder sie reduziert.

Als Urbilder derartig gefärbter Salze können die gefärbten Alkalihalogenide gelten, das gefärbte Steinsalz, wie es in der Natur vorkommt, und die gefärbten Kristalle von Natriumchlorid, Kaliumchlorid u. a. m., die man auf verschiedenen Wegen künstlich herstellen kann. Alle diese Wege beruhen irgendwie darauf, daß man Alkalimetall hochdispers in die Kristalle hineinzubringen versucht. Dazu läßt man entweder den Dampf der Alkalimetalle auf die sorgfältig getrockneten Kristalle bei Temperaturen einwirken, die 50—80° niedriger sind als die Siedetemperatur des Metalls; bei niedrigeren Temperaturen ist der Dampfdruck zu gering, bei höheren verflüchtigt sich das Metall aus den Salzen wieder. Oder man bestrahlt die Salze mit Strahlen von ultraviolettem Licht, Röntgenlicht, Kathodenstrahlen, den Strahlen radioaktiver Stoffe u. a. m., unter deren Einfluß eine Zerlegung des Salzes unter Bildung des freien Metalls möglich ist. Das natürlich vorkommende gefärbte Steinsalz ist meist blau, es kommen aber auch andere Farben vor, Violett, dann Grünlich, Rot oder Gelb[1]). Die künstlich gefärbten Salze sind meist gelb, braun oder grün. Sie werden beim Erhitzen blau, violettrot, gelblich und schließlich farblos.

Siedentopf[2]) hat nachgewiesen, daß man bei all diesen gefärbten Salzen — mit Ausnahme der ganz leicht gelb gefärbten Stücke — ultramikroskopische Teilchen erkennen kann, die völlig das Gepräge von Metallteilchen haben, wie sie in Metallsolen oder Rubingläsern vorhanden sind. Sie sind stark gefärbt, meist rötlich oder bräunlich, aber auch andere Farben treten auf — Gelb, Grün, Blau —, so daß das ultramikroskopische Bild

---

[1]) *Kreutz*, Abh. d. Akad. d. Wiss. z. Krak. 1892, S. 147; 1895, S. 118; 1896, S. 112.

[2]) Verh. d. deutsch. physik. Ges. **7**, 268 (1905); Physik. Zeitschr. **6**, 855 (1905). Über die Möglichkeit, daß das natürliche blaue Steinsalz vom künstlichen verschieden ist, siehe *Spezia* [Zentralbl. f. Mineral. u. Geol. 1909, S. 398)].

dieser Kristalle mit zu den schönsten gehört. Wie das Tyndallphänomen es fordert, ist die Farbe in der Durchsicht der im Ultramikroskop sichtbaren Farbe der Mehrzahl der Teilchen komplementär. Die künstlich gefärbten Salze zeigen auch bei der makroskopischen Betrachtung diesen Farbenunterschied schon ausgesprochen. Bei dem natürlichen blauen Steinsalz ist er deshalb nicht bemerkbar, weil der Gehalt an Micellen zu gering ist. Nicht nur das Aussehen dieser Micellen und die Verfahren, nach denen man die gefärbten Salze darstellt, sprechen dafür, daß die Teilchen aus dem Metall bestehen; es läßt sich dafür noch anführen, daß die Färbung bei der Siedetemperatur des Metalls verschwindet. Bei der Anordnung der Teilchen ist bemerkenswert, daß nicht nur eine unregelmäßige wolkige Verteilung vorkommt, sondern auch eine ziemlich regelmäßige in einander schneidenden Reihen. Dies ist so zu deuten, daß im Kristall innere Spalten vorhanden sind, in denen sich die Teilchen bevorzugt absetzen.

Die Polarisation des Tyndallichts entspricht nicht dem Fall, daß die Teilchen alle kugelförmig sind. Man erkennt dies, wenn man mit polarisiertem Licht beleuchtet, dessen Schwingungsrichtung parallel zur Beobachtungsrichtung steht. Dann dürfte von den Teilchen im Ultramikroskop nichts zu sehen sein (vgl. S. 519). Tatsächlich verschwinden aber nur die unregelmäßig wolkig angeordneten. Die anderen bleiben erkennbar und senden Licht von verschiedener Polarisationsrichtung aus, wie man beim Drehen des Analysators sehen kann. Die Teilchen erweisen sich ferner als pleochroitisch. Es spricht dies alles dafür, daß sie nicht durchweg kugelförmig sind, sondern blättchen- oder stäbchenförmig, und zwar ist es wahrscheinlich, daß sie diese Gestalt unter dem Einfluß eines äußeren Druckes annehmen.

Denn *Siedentopf*[1]) konnte zeigen, daß die Micellen des blauen Steinsalzes in ausgeprägter Weise dichroitisch werden, wenn man die Kristalle drückt. Nimmt man an, daß durch den Druck Metallkugeln zu Scheiben zusammengepreßt werden, so lassen sich die Beobachtungen folgendermaßen darstellen: Ist die Druckrichtung senkrecht zur Beobachtungsrichtung, liegt also die Beobachtungsrichtung in der Fläche der Scheibe, so kann das seitlich zerstreute Licht, in dem man diese Teilchen im Ultramikroskop sieht, orangebraun oder grün sein. Es ist orangebraun, wenn die Schwingungsrichtung des beleuchtenden polarisierten Lichtes in der Scheibenfläche liegt; grün, wenn es senkrecht zur Scheibenfläche steht. Das Licht kürzerer Wellenlänge wird ausgesandt, wenn die Schwingungsrichtung parallel zur kürzeren Achse des scheibenförmigen Ellipsoids liegt;

[1]) Verh. d. deutsch. physik. Ges. **9**, 621 (1907); **12**, 6 (1910).

das Licht längerer Wellenlänge, wenn es parallel zu einer längeren Achse des Ellipsoids liegt. Ist die Druckrichtung parallel zur Beobachtungsrichtung, liegt also die Beobachtungsrichtung senkrecht zur Scheibenfläche, so sind die Teilchen nur orangebraun. Man erhält ja nur Licht, das in der Scheibenfläche schwingt, keines, dessen Schwingungsrichtung senkrecht zu ihr steht. Das durchgehende Licht ist entsprechend immer wieder komplementär: blau, wenn man die Teilchen im Ultramikroskop orangebraun sieht; rot, wenn sie grün sind. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über dies Verhalten.

Tabelle 192.
Dichroismus gefärbten Steinsalzes beim Drücken.

Druckrichtung[1])	Schwingungsrichtung	Beobachtungsrichtung	Farbe der Beugungsscheibchen	Farbe des durchgehenden Lichts
—	—	·	Grün	Rot
—	|	·	Orangebraun	Blau
|	—	·	Orangebraun	Blau
|	|	·	Grün	Rot
·	—	·	Orangebraun	Blau
·	|	·	Orangebraun	Blau

Im Laufe der Zeit, rascher beim Erwärmen, verschwindet der Dichroismus wieder.

Soweit ich sehe, stimmt dies Verhalten mit der von *Rich. Gans* entwickelten Theorie (vgl. S. 526) überein, insofern als bevorzugt Tyndallicht größerer Wellenlänge erzeugt wird, wenn die Schwingungsrichtung parallel zu der Richtung ist, in der das Teilchen eine größere Ausdehnung hat.

Die Photohaloide.

Zu der Klasse der gefärbten Salze gehören auch die mehrfach erwähnten Photohaloide (vgl. S. 905). Das sind Silberhalogenverbindungen, die Silbermicellen enthalten. Sie entstehen unter sehr mannigfachen Bedingungen: Entweder durch unvollkommene Reduktion von Halogensilber; so stellte *Carey Lea*[2]) zuerst Photochloride auf chemischem Wege dar, indem er Silbernitrat oder Silberoxydammoniak mit Eisenoxalat oder Pyrogallol

[1]) — bedeutet von rechts nach links oder umgekehrt.
| bedeutet von oben nach unten oder umgekehrt.
· bedeutet von vorn nach hinten oder umgekehrt.

[2]) Kolloides Silber und die Photohaloide. Übersetzt von *Lüppo-Cramer*. Dresden 1908.

reduzierte. Oder umgekehrt durch Einwirkung von Halogen auf Silber, die nicht zur völligen Oxydation führt. *Baur*[1]) gewann z. B. Sole von Photochloriden, indem er Silbersole mit zur völligen Chlorierung unzureichenden Mengen von Chlorwasser behandelte. Auskunft über das Wesen dieser Stoffe geben am bündigsten die Verfahren, bei denen man sie unmittelbar durch Wechselwirkung von Silber auf Halogensilber erhält. Dies gelang zuerst *Carey Lea*[2]), der frisch gefälltes Chlorsilber mit fein gepulvertem Silber kochte und aus der wäßrigen Suspension ein rötlich gefärbtes Photochlorid fällte. *R. Lorenz*[3]) bereitete es, indem er Silber auf geschmolzenes Chlorsilber bei 1100° einwirken ließ, *Günther*[4]), indem er kolloides Silber mit ausgeflocktem Chlorsilber in Wechselwirkung brachte, *Reinders*[5]), indem er Chlorsilberkristalle aus einer ammoniakalischen Lösung auskristallisierte, die kolloides Silber enthielt.

Da die Silberverbindungen durch Licht leicht zu Silber reduziert werden, so ist es verständlich, daß die Photohaloide bevorzugt beim Belichten von Halogensilber entstehen, und daß dieser Umstand den Anlaß zu der von *Carey Lea* gewählten Bezeichnung Photohaloide gegeben hat. Das im Licht gefärbte Halogensilber besteht eben aus Photohaloiden.

Sie zeigen weitgehend die Eigenschaften, die man nach dem Verhalten der Metallsole, der gefärbten Salze u. dgl. erwarten darf. Einmal sehr mannigfache Farben: Gelb, Rötlich, Blau, Violett, deren zuverlässige Erklärung im einzelnen Fall eine Kenntnis der Größe und Gestalt der färbenden Silbermicellen erfordern würde. Dann ein starkes Färbevermögen schon in sehr kleinen Konzentrationen. Ultramikroskopisch hat *R. Lorenz*[6]) die Anwesenheit von Submikronen in den silberhaltigen *AgCl*-Kristallen nachweisen können. Man hat lange Bedenken gehabt, den färbenden Stoff der Photohaloide als metallisches Silber anzusehen, weil sich dieses so schwer mit Salpetersäure herauslösen läßt, und hat daher lieber angenommen, es bilden sich Subhaloide des Silbers, deren man wegen der mannigfachen Farben eine ganze Reihe annehmen müßte. Daß dieser Einwand

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 613 (1903).

[2]) Kolloides Silber und die Photohaloide. S. 29.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 281 (1900); Die Elektrolyse geschmolzener Salze **2**, S. 64. Halle 1905; *R. Lorenz* u. *Eitel*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **91**, 57 (1915).

[4]) Abhandl. d. naturhist. Ges. Nürnberg **15**, 26 (1904); siehe auch *Lüppo-Cramer*, Kolloidchemie und Photographie. 2. Aufl. Dresden 1921. S. 25 u. folg.; namentlich S. 26.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 213 (1911).

[6]) *R. Lorenz* u. *Eitel*, loc. cit. unter [3]).

nicht stichhaltig ist, hat *Lüppo-Cramer*[1]) nachgewiesen. Ob das Kolloidgemisch aus Silber und Halogensilber von Salpetersäure, Chromsäure u. a. angegriffen wird, hängt sehr wesentlich von der Korngröße der Teilchen ab: sind sie fein, so wird das Silber herausgelöst; sind sie grob, so geschieht dies äußerst langsam oder praktisch gar nicht. *Lüppo-Cramer*[2]) konnte in der oben geschilderten Weise aus *Ag*- und *AgBr*-Solen Photobromidgemische bereiten, denen nach der Koagulation Salpetersäure das Silber nicht zu entziehen vermochte. Das Silber ist also durch das Halogensilber, in das es eingebettet ist, geschützt, ein Verhalten, wie es vielfach von Kolloidgemischen bekannt ist: Quecksilber kann aus *Cassiusschem* Goldpurpur das Gold nicht herauslösen, weil es durch die Zinnsäure geschützt wird[3]); *Zsigmondy*[4]) erwähnt, daß Zinnsäure als Schutzkolloid Oxyde, wie Kupferoxyd, vor der Auflösung durch Salpetersäure bewahren kann.

Auf Grund der Erkenntnis, daß am Licht gefärbtes Halogensilber silbermicellenhaltiges Halogensilber ist, gelangte man auch dazu, das Wesen der Stoffe aufzuklären, aus denen das latente Bild besteht. *R. Lorenz*[5]) äußerte zuerst den Gedanken, daß dieser Stoff nichts anderes sei als ein Photohaloid, in dem die zuerst abgeschiedenen Silbermicellen noch in so geringer Menge vorhanden sind, daß sie sich an der Farbe nicht erkennen lassen, während sie doch als Keime bei der weiteren Reduktion von Halogensilber wirken können. Zugunsten dieser Auffassung spricht der Umstand, daß beim Belichten optisch leerer *AgCl*-Kristalle sofort die Micellen erkennbar sind, ein Vorgang, der gleichförmig fortschreitet, bis zu dem äußerlich durch der Farbe ausgezeichneten Photochlorid[6]). Nicht minder beweisend erscheinen folgende Versuche *Siedentopfs*[7]): Unter dem Paraboloidultramikroskop treten bei einem Silberchloridsol neben den weißlichen *AgCl*-Micellen sofort bunte Teilchen auf, die man durchaus als Silbermicellen anzunehmen berechtigt ist. *Lüppo-Cramer*[8]) hat planmäßig den Gedanken, daß das latente Bild aus Photohaloid besteht, weiter verfolgt und die bei den photographischen Verfahren auftretenden Erscheinungen weitgehend aufgeklärt.

---

[1]) Photographische Probleme. Halle 1907. S. 62 u. folg.
[2]) Kolloidchemie und Photographie. 2. Aufl. Dresden 1921. S. 26.
[3]) *Zsigmondy*, Lieb. Ann. **301**, 378 (1898).
[4]) Kolloidchemie. 3. Aufl. S. 297.
[5]) Loc. cit., S. 1111.
[6]) *R. Lorenz* u. *Hiege*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **92**, 27 (1915).
[7]) Loc. cit., S. 672.
[8]) Namentlich: Photographische Probleme. Halle 1907; Kolloidchemie und Photographie. 2. Aufl. Dresden 1921; Das latente Bild. Halle 1911; und eine große Reihe von Aufsätzen in der Kolloidzeitschr., Bd. **1**—**21**, **23**—**24**, **28**.

Eine merkwürdige Eigenschaft des Photochlorids besteht darin, daß es sich, mit farbigem Licht beleuchtet, weitgehend in der Farbe des beleuchtenden Lichtes anfärbt, also in gewissem Umfange eine farbige photographische Wiedergabe gestattet[1]). Es sind namentlich die Farben Rot und Blau, die richtig wiedergegeben werden. Diese schon von *Seebeck*[2]) entdeckte Erscheinung hängt wahrscheinlich mit den später (S. 1121) zu erörternden, von *Weigert* aufgefundenen Veränderungen der Photohaloide im Licht zusammen.

Kolloiddisperse Gebilde in der Metallurgie.

Es ist von verschiedenen Seiten[3]) mit Recht darauf hingewiesen worden, daß man bei der Metallurgie der Legierungen zu einseitig entweder nur wahre Lösungen der betreffenden Bestandteile oder grobdisperse Systeme angenommen hat, daß aber nicht einzusehen sei, weshalb nicht auch kolloiddisperse Gebilde häufig auftreten sollten. Allerdings ist es schwierig, sie zu kennzeichnen, da, wie leicht zu verstehen, fast alle landläufigen Verfahren zum Feststellen des kolloiden Zustands versagen[4]). Immerhin kam schon *Benedicks*[3]) zum Ergebnis, daß unter den Strukturbestandteilen der Eisen-Kohlenstofflegierungen der Troostit als eine kolloide Lösung von Zementit in Ferrit anzusehen sei. Er schloß dies aus folgendem: Man kann mannigfache Übergänge unterscheiden zwischen Strukturbestandteilen, die bei raschem Abkühlen einer Schmelze auftreten, wie dem Martensit, den man als wahre Lösung ansehen wird, und grob lamellaren Strukturbestandteilen, wie dem Perlit, der bei langsamem Abkühlen entsteht. Es ist nur naheliegend, anzunehmen, daß ein Strukturbestandteil, wie der Troostit, der unter dazwischen liegenden Bedingungen auftritt, auch in seinen Eigenschaften dazwischen liegt, also feiner dispers, demnach kolloiddispers, ist.

---

[1]) Siehe *Eder*, Handbuch der Photographie I, 3, S. 287 u. folg. Halle 1912.

[2]) *Eder*, Handbuch der Photographie I, 1, S. 118. Halle 1905.

[3]) *Benedicks*, Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 6 (1905); Kolloidzeitschr. **7**, 290 (1910); *Wo. Ostwald*, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Dresden u. Leipzig 1915. S. 163 u. folg.; Kolloidzeitschr. **19**, 46 (1916); *Wa. Ostwald*, ebendort **26**, 138 (1920).

[4]) *Wa. Ostwald* (loc. cit. unter [3]) möchte aus Seigerungserscheinungen auf die kolloide oder echt gelöste Verteilung schließen: bei der echten Lösung Ansammlung des gelösten Stoffes in der Mutterlauge, bei der kolloiden Lösung gleichförmige Verteilung im Erstarrten. Der Schluß wäre bündiger, wenn nicht bei diesen Legierungen die starke Neigung, feste Lösungen zu bilden, herrschte [siehe auch *Arnold* u. *W. Sander*, Zeitschr. f. Metallkund. **13**, 122 (1921)].

Kolloiddisperse Gebilde mit mehr als zwei Phasen.

Bei der Theorie der photographischen Platte begegnet man schon dem Umstand, der für die weitere Entwicklung der Kolloidchemie wichtig ist: Es handelt sich nicht einfach um die Photohaloide, um ein zweiphasiges System aus Halogensilber und Silber, sondern dies Gebilde ist dispers in einer gleichfalls zweiphasigen Gelatineschicht eingebettet, und zwischen den vier Phasen, den zweien der Photohaloide, den Gelatinemicellen und dem Wasser (bzw. der wäßrigen Lösung) hat man eine sehr mannigfache und lebhafte Wechselwirkung. Ähnliche Gebilde sind früher z. B. gelegentlich der *Liesegangschen* Schichtungen besprochen worden (vgl. S. 1009), und dort trat ebenfalls der starke Einfluß der Gelnatur zutage. Auch die Schäume gehören, streng genommen, erst in diesen Abschnitt; denn wenn sie beständig sind, hat man wohl stets mit einer festen Phase zu rechnen, die in den Gelschichten der die Lamellen bedeckenden Oberflächenhäute enthalten ist, nicht nur mit der flüssigen und gasförmigen. Es ist zurzeit noch schwer, allgemeine Regelmäßigkeiten für das Verhalten dieser vielphasigen Gebilde aufzustellen, wenn auch namentlich einige optische Eigenschaften weitgehend aufgeklärt sind.

Es sind dies einmal die Erscheinungen, wie man sie in Gelatinegelen beobachtet hat, die Gold- oder Silbermicellen enthalten. Man gewinnt solche Gele, indem man ein mit Gelatine versetztes Gold- oder Silbersol eintrocknen läßt. Die Farbe derartiger Gallerten hängt nun, wie *Kirchner* und *Zsigmondy*[1]) zeigten, stark von ihrem Wassergehalt ab. Ist z. B. ein stark eingetrocknetes, äußerst dünnes goldhaltiges Gelatinegel in der Durchsicht blau oder violett, in der Aufsicht glänzend braun, so wird es beim Befeuchten in der Durchsicht rot, in der Aufsicht grün; beim erneuten Eintrocknen wird das Gel wieder blau, und dieser Umschlag kann umkehrbar immer von neuem vorgenommen werden. *Kirchner*[2]) hat ähnliche Erscheinungen an entwickelten Bromsilbergelatineplatten gefunden. Die ältesten Beobachtungen dieser Art gehen auf *Faraday*[3]) zurück.

Die Erscheinung läßt sich mit *Kirchner* und *Zsigmondy* folgendermaßen erklären: Im eingetrockneten Gel sind die Goldteilchen zu gröberen Klumpen oder Flocken zusammengetreten. Man kann tatsächlich schon mit dem Mikroskop bei den stärksten Vergrößerungen diese Flocken sehen, während im ursprünglichen Sol die Goldmicellen nur ultramikro-

---

[1]) Ann. d. Physik (4), **15**, 573 (1904).
[2]) Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. z. Leipzig, math.-phys. Kl. **54**, 261 (1902).
[3]) Phil. Trans. Roy. Soc. London **147**, 157 (1857).

skopisch erkennbar waren. Beim Entquellen der Gelatinegele werden also die Goldteilchen örtlich zusammengedrängt. Wie bei anderen Gelegenheiten (vgl. S. 625) immer wieder betont wurde, verschmelzen sie dabei nicht, ja berühren sich kaum, sondern bleiben durch ultramikroskopische Gelatinehäutchen getrennt. Immerhin sind die Teilchen so dicht gepackt, daß die Flocken als Ganzes das Licht beeinflussen, also nach der *Mieschen* Theorie braunes Tyndallicht abbeugen, in der Durchsicht blau färben. Läßt man durch Befeuchten die Gelatinehäutchen quellen, so werden die Goldmicellen so weit auseinander gedrängt, daß sie wieder einzeln das Licht beeinflussen und ihrer Größe entsprechend grünes Licht zerstreuen, in der Durchsicht rot färben. Man kann auch diese Versuche als Beweis dafür ansehen, daß das Zusammentreten von Kolloidteilchen zu gröberen Flocken zunächst grundsätzlich umkehrbar ist, auch in rein wäßrigen Solen; erst zeitlich darauf folgende Vorgänge scheinen die Schuld zu tragen, daß die Flockung ein nicht umkehrbares Gepräge bekommt.

Es geht aus jenen Versuchen weiter hervor, daß wie in den Solen, so auch in den Gelen die Micellen zu gröberen Flocken zusammentreten, wobei es dahingestellt bleiben mag, ob es immer so ist wie in dem erörterten Fall, daß die Micellen durch Häutchen getrennt bleiben, oder ob sie auch weiter inniger verschmelzen. Trifft letzteres zu, so bleibt zu entscheiden, ob die Flocken unmittelbar infolge des Zusammentretens der Micellen entstanden sind, oder ob infolge des Anwachsens der Löslichkeit mit dem Krümmungsradius (vgl. S. 208), die kleinsten Teilchen sich aufgelöst haben, während die von vornherein größeren Teilchen gewachsen sind. Dieser Vorgang herrscht vielleicht beim Reifen von Bromsilbergelatineemulsionen, bei denen man die ursprünglich sehr feinen Bromsilbermicellen sich weiter vergröbern läßt, weil die mit solch gröberen Teilchen hergestellten Platten lichtempfindlicher sind. Es könnte wundernehmen, daß die gröberen Teilchen lichtempfindlicher sein sollen als die feineren. Nach *Liesegang*[1]) handelt es sich dabei nicht notwendig um eine größere Lichtempfindlichkeit, sondern um eine größere Empfindlichkeit beim Entwickeln, und dies wäre verständlich: Bei sehr kleinen Bromsilbermicellen ist es recht wahrscheinlich, daß das Teilchen als Ganzes in Silber verwandelt wird, oder daß die Silberteilchen nicht durchweg am Bromsilber gebunden bleiben, sondern infolge der obenerwähnten zerstäubenden Wirkung des Lichts abgeschleudert werden. Dies ist der chemischen Ent-

[1]) Photographische Chemie. Düsseldorf 1898. S. 110.

wicklung ungünstig, weil sie sich um so rascher vollziehen kann, je näher Silberkeime und Bromsilber aneinander liegen. Sind die Bromsilberteilchen größer, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß Silbermicellen an ihnen gebunden bleiben, erheblich größer; ja, dies ist fast stets zu erwarten. Vielleicht spielt auch der auf S. 319 erwähnte Umstand eine Rolle, daß eine gewisse Größe der Micellen notwendig ist, damit sie als Adsorbentien wirken.

Eine weitere Gruppe von Erscheinungen ist mit der oben (S. 1109) betrachteten Druckempfindlichkeit der im Steinsalz enthaltenen Natriummicellen verwandt. *Herm. Ambronn* hat gezeigt, wie man durch mechanische Einwirkung bei vielen Gelen, die Micellen enthalten, einen Dichroismus hervorrufen kann. Der von ihm angestellte Versuch[1]), der für alle diese Erscheinungen vielleicht als Grundversuch gelten kann, besteht in folgendem: Er erzeugte in den sehr engen, schwarzen Räumen, die entstehen, wenn man die sorgfältig gereinigten Flächen eines Deckglases und eines Objektträgers zusammendrückt, durch Reduktion Kristalle von Silber oder Gold (erstere z. B. durch Belichten einer Silbernitratlösung). Es bildeten sich feine Silberhäutchen, die zu Drusen vereinigt waren, oder zuweilen auch Sphärokristalle. Alle waren im polarisierten Lichte ausgesprochen pleochroitisch, die Blättchen indigoblau-gelb oder auch hellblaurotviolett, die Sphärokristalle nur indigoblau und gelb; bei diesen waren also zwei blaue und zwei gelbe Sektoren vorhanden, und zwar ging die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes durch die blauen Sektoren hindurch. Beim Gold entstanden nadelförmige Kristalle mit einem Pleochroismus weinrot-blaugrün. Wie früher, (vgl. S. 561) erhebt sich hier wieder die Frage: Rührt der Pleochroismus daher, daß isotrope Bausteine anisotrop angeordnet sind, oder sind die Bausteine selbst anisotrop? *Herm. Ambronn* neigt der zweiten Auffassung zu, da die so entstandenen Kristalle labil zu sein scheinen und sie in anderer Form auftreten als die gewöhnlichen regulären Kristalle. So deutet er die beim Silber auftretenden zwei Arten von Pleochroismus dahin, daß die entstandenen Kristalle optisch

[1]) Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie **22**, 349 (1905). Mit diesem Dichroismus hängt wahrscheinlich der Dichroismus und die Doppelbrechung der von *Kundt* [Wied. Ann. **27**, 59 (1886)] durch Kathodenzerstäubung hergestellten Metallspiegel zusammen. Eine Doppelbrechung infolge mechanischer Dehnung kann es nach *Rumpelt* [Über Doppelbrechung in Metallschichten. Diss., Leipzig, 1908] nicht sein, eher eine Stäbchendoppelbrechung. Vielleicht haben die elektrischen Eigenschaften der Metallteilchen oder die Bedingungen ihres Aufprallens auf die Glasfläche ähnliche Veränderungen ihres Wachsens und ihrer Anordnung zur Folge wie die Ausbildung von Metallschichten in engen Räumen [siehe *Herm. Ambronn*, Physik. Zeitschr. **8**, 665 (1907)].

zweiachsig sind. Ebenso bewertet er den Umstand, daß die Kristalle an sich ein labiles Gepräge tragen: Nimmt man das Deckglas fort, so verwandeln sich die Silberplättchen in einen metallisch glänzenden Spiegel, wobei sich die äußere Begrenzung ändert, und die Farbe im durchfallenden Lichte wird aus dunkelgraublau tiefstahlblau. Nachdem sich aber herausgestellt hat, daß die feinsten Teilchen von Gold- und Silbersolen denselben Kristallbau haben wie gröbere Kristalle (vgl. S. 506), möchte ich es für wahrscheinlicher halten, daß auch in diesen Versuchen kleinste Teilchen von der gewöhnlichen Kristallform auftreten, nur daß sie im engen Raum zu ganz regelwidrigen und deshalb unbeständigen Wachstumsformen gedrängt werden. Die beim Silber beobachteten zweierlei Arten von Pleochroismus hängen vielleicht mit denselben Umständen zusammen, die bei äußerst feinen *Ag*-Solen das Auftreten roter und gelber Sole veranlassen.

Gold- und Silbermicellen in mechanisch beanspruchten Gelen verhalten sich nun sehr ähnlich: So ließen *Herm. Ambronn* und *Zsigmondy*[1]) gold- und silberhaltige Gelatinegele, wie man sie durch Vermischen von Gelatinelösung mit Gold- oder Silbersolen erhalten kann, quellen, dehnten sie und trockneten sie unter Spannung. Die Gele waren dichroitisch, und zwar so, daß beim Gold in der Durchsicht die Farbe rot war, wenn die Schwingungsrichtung des beleuchtenden Lichtes senkrecht zur Dehnungsrichtung stand; blauviolett, wenn beide Richtungen einander parallel waren. Einen ganz ähnlichen Dichroismus beobachtete *Herm. Ambronn*[2]), als er natürlich vorkommende anisotrope Gebilde, wie Holzfasern, Haare u. dgl., mit Gold- und Silbersalzlösungen tränkte. Hierbei wurden die Metallsalze reduziert, man hatte dichroitische Gold- oder Silbersuspensionen. Nach der oben beschriebenen Bildung von labilen pleochroitischen Kristallen in engen Kapillarräumen ist es nur wahrscheinlich anzunehmen, daß auch in den Kapillaren der Gele sich diese Kristalle abscheiden; diese werden durch den mechanischen Zwang bei der Gelatine oder durch den natürlichen Bau der Gele, wie bei den Fasern u. dgl., gleichsinnig gerichtet und bewirken so den Pleochroismus des Gels. Dieser entspricht ganz dem, was man erwarten sollte: Die Farbe des durchgehenden Lichts ist langwellig, wenn die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichts senkrecht zur Längsrichtung der Teilchen, also senkrecht zur Dehnungsrichtung steht; sie ist kurzwellig, wenn die Schwingungsrichtung parallel zur Längsrichtung der Teilchen und zur Dehnungsrichtung steht (vgl. Tab. 192, S. 1110).

---

[1]) Ber. d. math.-physik. Kl. d. Sächs. Ges. d. Wiss. z. Leipzig **51**, 13 (1899).

[2]) Ber. d. math.-physik. Kl. d. Sächs. Ges. d. Wiss. z. Leipzig **48**, 613 (1896); ferner *E. Kolbe*, Über die Färbung von Pflanzenfasern mit Silber- und Goldsalzen. Dissertation. Jena 1912.

Überraschend ist nun, daß in manchen Fällen das Licht selbst an Stelle des mechanischen Eingriffs den Dichroismus erzeugen kann. Es sind dies die grundlegenden, neuerdings von *Weigert*[1]) entdeckten Erscheinungen, die namentlich an Photochloridschichten beobachtet werden. Belichtet man ein im Tageslicht dunkel angelaufenes Auskopierpapier oder eine auf einer Glasplatte ausgebreitete Chlorsilberkollodiumschicht mit geradlinig polarisiertem Licht, so entsteht ein roter Fleck. Dieser erscheint mit einem Nikol betrachtet dichroitisch, und zwar am hellsten, wenn die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors beim beleuchtenden Licht mit der übereinstimmt, unter der man den Fleck betrachtet. Der Versuch gelingt mit den Farben von Rot bis Grünblau, die Wirkung nimmt mit abnehmender Wellenlänge stark ab, so daß sie im Blauen und Violetten nicht mehr erkennbar ist. Wichtig ist, daß die räumliche Verschiebung, mit der man zu rechnen hat, in der Richtung des elektrischen Vektors des erregenden Lichts liegt. Man erkennt dies aus einem Versuch, bei dem die Richtung des erregenden Lichts senkrecht zur Beobachtungsrichtung steht: Das polarisierte Licht fällt durch den Boden eines schmalen, mit der Photochloridschicht gefüllten Troges, während man die Schicht senkrecht zur Breitseite des Troges betrachtet. Dichroismus tritt auf, wenn der elektrische Vektor des erregenden Lichts in der Schichtebene liegt, nicht wenn er senkrecht dazu steht.

Mit dem Dichroismus, den man wohl als Photodichroismus bezeichnen darf, entsteht eine Doppelbrechung: Der mit dem polarisierten Licht erzeugte Lichtfleck bewirkt eine Aufhellung zwischen gekreuzten Nikols, ja man kann den Unterschied zwischen polarisiertem und unpolarisiertem Licht unmittelbar — ohne durch ein Nikol zu betrachten — sichtbar machen: Erzeugt man einen Fleck durch Belichten einer Chlorsilbergelatineplatte mit polarisiertem rotem Licht innerhalb einer bestimmten Zeit, und beleuchtet man eine zweite Stelle die halbe Zeit mit Licht gleicher Schwingungsrichtung, während in der zweiten Hälfte der Zeit mit Licht von senkrecht dazu stehender Schwingungsrichtung beleuchtet wird, so ist der zweite Fleck heller als der erste, namentlich wenn man sie beide durch ein Rotfilter betrachtet.

Dichroismus und Doppelbrechung sind eng mit derjenigen Farbänderung der Photochloride verknüpft, die zu ihrer Farbenanpassung an die Farbe des erregenden Lichts führt (vgl. S. 1113).

---

[1]) Ber. d. deutsch. physik. Ges. **21**, 479, 615, 623 (1919); Zeitschr. f. Physik **2**, 1 (1920); **3**, 437 (1920); **5**, 410 (1921); Ann. d. Physik **63**, 681 (1920); Kolloidzeitschr. **28**, 115 (1921); *Weigert* u. *Pohle*, ebendort **28**, 153 (1921).

Die gleichen Erscheinungen, Dichroismus und Doppelbrechung, lassen sich mit lichtempfindlichen Farbstoffen, wie Zyanin, Pinazyanol, Pinachrom, Orthochrom u. a., beobachten, wenn man sie, in Kollodiumschichten gelöst, mit polarisiertem Lichte belichtet.

Für die Theorie dieser Vorgänge sind noch folgende Tatsachen hervorzuheben: Sie sind nicht daran gebunden, daß die Photochloridmicellen in einer starren Gallerte liegen, sondern treten auch auf, wenn sie sich in einer flüssigen Emulsion befinden. Man hat es also mit Veränderungen in den Micellen selbst zu tun, und man hätte, da die Einbettung der Photochloridteilchen in das Gel nicht wesentlich ist, diese Erscheinungen schon im Abschnitt über die Photohaloide erörtern können. Aus der ultramikroskopischen Untersuchung ergibt sich weiter mit Wahrscheinlichkeit, daß es nicht die Submikronen sind, deren Veränderung in erster Linie für die Erscheinung maßgebend ist. Es läßt sich dies daraus schließen, daß sich die eng mit dem Dichroismus verbundene Farbenanpassung nicht ultramikroskopisch an einer Farbänderung der Submikronen erkennen läßt. Die ursprünglich vorhandenen Submikronen des Photochlorids sind farblos. Das von *Siedentopf* beschriebene Auftreten der bunten Micellen aus den ursprünglich farblosen Silberhaloidmicellen (vgl. S. 1112) wird auch hier bei den Photochloridmicellen nur beim starken Belichten mit kurzwelligem Licht beobachtet; im roten Licht ist keine Farbänderung zu bemerken, und in diesem Licht ist gerade Farbenanpassung und Dichroismus am stärksten. *Weigert* nimmt daher an, daß es auf Veränderungen der Amikronen ankommt (siehe auch S. 563). Die Silberionen sind es nicht, die die Erscheinung verursachen; sie verschwindet, wenn man das metallische Silber durch chemische Einwirkungen in Silberionen verwandelt. Mit der eben berührten Farbänderung der Submikronen im kurzwelligen Licht ist wohl eine Zerstäubung verbunden, wie sie *Siedentopf* auch bei Benzopurpurinmicellen beschrieben hat. Aber diese grobmechanische Wirkung des Lichts wird man aus dem gleichen Grunde, weil sie nur bei kurzwelligem Licht statthat, von derjenigen mechanischen Wirkung unterscheiden, die man für die Entstehung des Photodichroismus verantwortlich machen möchte.

Weigert gelangt zu einer Theorie der Erscheinungen, die mit den bisherigen Erfahrungen gut übereinstimmt, indem er die Theorie der Farbänderung beim Zusammentreten von kleinen Metallmicellen zu größeren Gruppen, wie sie in den Untersuchungen von *Maxwell Garnett, Mie* und *Kirchner* und *Zsigmondy* wichtig ist (vgl. S. 523), auf das Verhalten des Silbers in den Photochloridmicellen überträgt. Dabei mag es gleichgültig sein, ob es sich um einzelne Silberatome oder schon um sehr kleine Silber-

micellen handelt. Er verwendet den Begriff der optischen Packungsdichte; sie wird zunächst durch das Volum des Metalls auf die Volumeinheit des Mediums, des Photochlorids, in das es eingebettet ist, gekennzeichnet, und in diesem Begriff sollen all die Einflüsse stecken, die die Metallteilchen infolge ihrer Größe, Lagerung usw. auf das Licht ausüben. Je größer die optische Packungsdichte, um so weiter liegt das Absorptionsband im langwelligen Teil des Spektrums; denn je dichter gepackt die Teilchen, um so stärker beeinflussen sich ihre elektrischen Felder gemäß dem Starkeffekt. Das erregende Licht soll nun die optische Packungsdichte so verändern, daß sie in der Richtung des elektrischen Vektors verkleinert wird; die Micelle wird gewissermaßen in dieser Richtung gedehnt. Ferner macht *Weigert* die Annahme, daß in der ursprünglichen Photochioridmicelle die optische Packungsdichte nicht gleichförmig ist; sondern sie sei am größten im Zentrum und nehme nach der Peripherie der Micelle hin ab.

Es würde zu weit führen, hier zu zeigen, wie sich die äußerst verwickelte Abhängigkeit des Photodichroismus von der Farbe des erregenden Lichts und der Belichtungsdauer nach *Weigert* erklären läßt auf Grund der von *Maxwell Garnett* bestimmten Abhängigkeit der Absorptionskonstanten in verschiedenen Spektralgebieten von der optischen Packungsdichte bei Silbermicellen. Als Beispiel sei nur folgendes angedeutet: Bei Belichtung mit polarisiertem, rotem Licht ist die Dilatation am größten, wo die Absorption am stärksten, also im Mittelpunkt der Photochloridmicelle; denn dort ist die Packungsdichte am größten. Sie wird also daselbst in der Richtung des elektrischen Vektors des erregenden Lichts verkleinert, demgemäß nimmt auch die Absorption für Rot in der gleichen Richtung ab; man hat den normalen Dichroismus für Rot. Für die anderen Farben ist der Photodichroismus ganz anders, er kann sogar das umgekehrte Vorzeichen tragen. Denn durch die Verringerung der optischen Packungsdichte kann die Absorption für eine andere kurzwelligere Farbe gesteigert werden, man hat in der Richtung des elektrischen Vektors eine verstärkte, keine verminderte Absorption dieser Farbe. Bei längerer Dauer der Belichtung verändert sich die optische Packungsdichte auch in weiteren, dem Mittelpunkte nicht so nahe liegenden Gebieten, die das Rot zwar schwächer, aber noch genügend stark absorbieren. Diese Veränderung kann zu Werten der Packungsdichte führen, bei denen nun auch eine verringerte Absorption dieses kurzwelligeren Lichtes statthat. So findet man tatsächlich, daß bei längerer Dauer der Rotbelichtung ein zuerst negativer Dichroismus für Grün in einen positiven übergeht. Es leuchtet auch ein, weshalb die kurzwelligen Strahlen, wie Blau und Violett, keinen Einfluß ausüben: Sie werden am stärksten absorbiert in den peripheren Bezirken, in denen von vornherein

die Packungsdichte so gering ist, daß ihre Veränderung nicht mehr viel ausmacht.

Der Zusammenhang mit der Farbenanpassung wird gleichfalls verständlich. Das ursprünglich dunkle Photochlorid absorbiert alle Farben. Belichtet man mit rotem, gewöhnlichem Licht, so werden nur die Bezirke betroffen, die infolge ihrer optischen Packungsdichte Rot stark absorbieren. Ihre Packungsdichte wird aber dadurch nun infolge der von *Weigert* angenommenen Dilatation verringert, das Absorptionsvermögen für Rot also ebenfalls, und das Photochlorid läßt demgemäß die rote Farbe hindurch. Das Entsprechende gilt für jede andere Farbe.

Mit Recht betont *Weigert*, daß wohl viele Naturvorgänge mit dieser Gruppe von Erscheinungen zusammenhängen; nicht nur die Farbenanpassung schlechthin, es ließ sich auch für die Lichtwirkungen in der Retina eine Anpassungstheorie entwickeln[1]).

So endet die Kolloidchemie heute mit einem noch recht unvollkommenen Bild der Erscheinungen in vielphasigen Gebilden, und diese sind es gerade, mit denen die Theorie vieler technischer und biologischer Erscheinungen beginnen müßte. Die eben wieder erwähnten Vorgänge in der photographischen Platte stehen durchaus nicht allein. Man muß weiter an die vielen technisch wichtigen Stoffe denken, wie Holz, Fasern, Stärke u. a. m., die wahrscheinlich Adsorptionsverbindungen zweier oder mehrerer Kolloide sind, oder richtiger gesagt, die zwei oder mehrere Arten von Micellen enthalten außer dem Quellungswasser. Im Holz hat man Zellulose und Lignin, in der Stärke wahrscheinlich Amylopektin und Amylose; das Brot und viele andere Nahrungsmittel tragen das gleiche Gepräge. Beim Altbackenwerden des Brotes muß man nach *Katz*[2]) sowohl den Wasseraustausch zwischen den weitgehend verschiedenen Micellen von Krume und Kruste berücksichtigen, wie Veränderungen, die namentlich die Stärkemicellen der Krume bezüglich ihres Wassergehaltes erfahren.

Es besteht zurzeit noch eine große, nur selten überwundene Schwierigkeit, festzustellen, ob wirklich Micellen verschiedener Art nebeneinander vorhanden sind. Färbeverfahren versagen, wenn die Micellen sehr innig miteinander vermengt sind. Hätte man eine ultramikroskopische Untersuchungsmöglichkeit solcher gefärbten vielphasigen Gele, man würde wahrscheinlich ein gutes Stück vorwärts kommen. Vielleicht wird man aus den

[1]) *Weigert*, Pflüg. Arch. **190**, 177 (1921).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 202, 663 (1913); Zeitschr. f. physiol. Chemie **95**, 104, 136, 147 (1915); **96**, 314 (1916); *Verschaffelt* u. Frl. *van Teutem*, ebendort **95**, 130 (1915).

Besonderheiten der recht empfindlichen *Liesegangschen* Schichtungen, allgemein aus der Art und Weise, wie sich Teilchen fester Stoffe abscheiden, Schlüsse auf die An- und Abwesenheit der Micellen eines Stoffes und auf ihre Anordnung im Gele ziehen können. *Marriage*[1]) hat auf *Hatscheks* Anregung erfolgreich mit Hilfe dieser Schichtungen Verfälschungen in Gelees u. dgl. nachgewiesen. Dann wäre auch daran zu denken, daß man, ähnlich wie beim Schaumschwimmverfahren die Micellen eines sehr fein gepulverten Gels zu trennen versuchte, in solche, die hydrophob an der Grenzfläche zweier Flüssigkeitsphasen haften bleiben, während die hydrophileren in das Wasser gehen. Eine äußerst feine Zerteilung ist vielleicht mit der Kolloidmühle (vgl. S. 653) zu erreichen.

Am aussichtsvollsten ist wiederum die röntgenoskopische Untersuchung. Allerdings müßte sie wohl genauer und empfindlicher sein, als sie es heute noch ist. So läßt sich im Augenblick nicht sicher sagen, weshalb das Holz dasselbe Röntgenogramm gibt wie eine reine Zellulose: Sind die Interferenzlinien eines organischen Stoffes zu unempfindlich gegen die Anwesenheit eines Fremdstoffes, und würde sich dieser bei geeigneter Verfeinerung mit seinen eigenen Linien bemerkbar machen? Oder ist der Schluß erlaubt, daß das Lignin in amorpher Form an der Zellulose des Holzes adsorbiert ist und würden sich, wenn dies nicht der Fall wäre, die amorphen Micellen des Lignins, die im kristallinen Bau der Zellulose irgendwie verteilt sind, mit einer gleichförmigen Verdunkelung des Röntgenogramms bemerkbar machen? Ich möchte die Adsorption des Lignins an der Zellulose vorerst als das Wahrscheinlichere ansehen[2]). Hieran knüpft sich die allgemeinere Frage, ob Stoffe, die an einem kristallinischen Adsorbens wie Zellulose adsorbiert sind und die selbst zu kristallisieren geneigt sind, im Röntgenogramm ihre Linien zeigen; oder ob sie dies nicht tun, sei es, daß sie nur in monomolekularer Schicht adsorbiert sind, sei es, daß sie, in dickerer Schicht vorhanden, in amorpher Form die Grenzfläche bedecken.

Holz, Fasern, Stärke verraten in ihrer Vielphasigkeit ihre Herkunft aus der belebten Welt. Dort dürfte sie so verbreitet sein, daß es vielleicht stets eines besonderen Beweises bedarf, irgendein in einem Lebewesen vorhandenes Sol oder Gel enthalte nur streng Micellen einer Art. Bei den Solen, wie etwa dem Blut, ist man ja auch durchaus gewohnt, neben den mikronischen Teilchen der Blutkörperchen Sub- und Amikronen der Eiweißstoffe und anderer kolloid gelöster Stoffe zu berücksichtigen. Weniger

[1]) Kolloidzeitschr. **11**, 1 (1912).

[2]) Eine Auffassung, zu der schon *Wislicenus* gelangt ist [Tharandt. forst. Jahrb. **60**, 313 (1909)].

selbstverständlich ist dies bei den Gelen. Aber auch hier scheinen mir durchaus die Anschauungen der Berücksichtigung wert, die in der Plasmahaut mosaikartig angeordnete Micellen, etwa von Eiweißstoffen neben Lipoiden, annehmen (vgl. S. 1030). Der Zellinhalt selbst ist auch meist nicht als ein verdünntes Sol anzusehen. Die Micellen verschiedener Art und andere größere Zellbestandteile sind durchaus nicht als frei beweglich zu betrachten, sondern sie sind eher wie bei einem Sol, das dicht vor dem Gelatinieren steht, durch dichte Packung weitgehend geordnet, wobei man vielleicht auch mit regelmäßig gelagerten Molekülschichten zu rechnen hat, wie bei den *Langmuirschen* monomolekularen Schichten (vgl. S. 431). Es ist daher ein Vergleich mit einem Schaum[1]), was Gesetzmäßigkeit der Anordnung, Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Eingriffe u. a. m. betrifft, durchaus nicht zu verwerfen. Auch hier begegnet man der Schwierigkeit, die Anordnung und Verteilung einer Micellenart innerhalb der Zelle nachzuweisen. Die Sprache der Färbeversuche mit verschiedenen organischen Farbstoffen versteht man noch nicht in dieser Richtung im einzelnen zu deuten, zumal da man nicht immer sicher genug weiß, in welchem Umfang die Vorbehandlung (Fixierung, Gerbung u. dgl.) Veränderungen hervorgerufen hat.

[1]) Siehe *Rhumbler* in *Abderhaldens* Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 3, S. 219 u. folg. (1921).

Sachverzeichnis.

A

Abwässerreinigung 644f., 663.
Achate 1017.
Ackererde, ihr Basenaustausch 293f.
Adhäsionsplatten, Messung der Oberflächenspannung mit ihrer Hilfe 29.
Adsorbens 146.
— sein Einfluß auf die Adsorption 250f.
— heteropolares 280f.
Adsorbierbarkeit u. Löslichkeit 268f.
— u. Lösungstension der Schwermetallkationen 286.
— einzelner Ionen 287f.
Adsorption 64f.
— durch mehrere Adsorbentien 258f.
— anomale 246f.
— apolare 279f.
— von Dämpfen 249f.
— von Enzymen 1048f., 1060f.
— u. feste Lösung 322f.
— von Gasen 145f.
— von Gasgemischen 184f.
— durch Gele 944.
— an der Grenzfläche flüssig-flüssig 124f.
— durch heteropolare Adsorbentien 279f.
— u. Koagulation 579f.
— in konzentrierten Lösungen 241f.
— an Kristallflächen 462f., 296f.
— in Lösungen 228f.
— in Lösungen mehrerer Stoffe 269f.
— Einfluß des Lösungsmittels dabei 259f.
— u. Massenwirkungsgesetz 321f.
— an Micellen 509f.
— an Micellen hydrophiler Sole 738f.
Adsorption an Micellen hydrophober Sole 660f.
— negative 64, 242, 946.
— polare 279f.
— positive 64, 242.
— u. Quellungsdruck 953f.
— der Radioelemente 298f.
— scheinbare 241.
— spaltende 276f.
— starker Elektrolyte 272f.
— ihre Temperaturabhängigkeit 302f.
— ihre Theorie 315f.
— als Valenzwirkung 165f.
— in verdünnten Lösungen 232f.
— wahre 241.
Adsorptionsexponent 151.
Adsorptionsgeschwindigkeit 69f. 128, 229f.
— von Gasen 146f.
Adsorptionsisotherme 151f.
Adsorptionskatalyse, gehemmte 187, 196f.
— gehemmte, in Lösungen 309f.
— ungehemmte 187f.
— ungehemmte, in Lösungen 306f.
— ihre Theorie 187f.
Adsorptionskurven, affine 251f.
Adsorptionspotential 167f.
— u. van der Waalssche Konstante 173f.
Adsorptionsraum 167.
Adsorptionsrückgang 451, 622f.
— seine Temperaturabhängigkeit 641f.
Adsorptionssättigung 156, 220, 245f.
Adsorptionsschicht, ihre Dicke 428f.
Adsorptionsverbindung 320f.
Adsorptionsvermögen, spezifisches 178.

Adsorptionswärme 180f.
— differentiale 181.
— an der Grenzfläche flüssig-flüssig 127f.
— integrale 181.
— isobarische 181.
— isosterische 181.
— in Lösungen 305.
Adsorptionswert 151.
Adsorptiv 146.
Äquivalentradius 551.
Agarhydrosole 879.
Agglutinin, seine Bindung an Bakterien 739f.
Agglutininbakterien, Koagulation ihrer Suspensionen 833f.
Agglutininbindung, ihre Spezifität 740.
Aggregationszeit 606.
Alkalilösungen, ihre Oberflächenspannung 82f.
Altbackenwerden des Brotes 1121.
Altern von Solen 627f.
Aluminiumhydroxydhydrosol 716.
Amalgame, ihre Elektrokapillarkurve 413.
Ameisensäure, ihr Zerfall an Rhodium 306f.
Amikronen 545.
— Messung ihrer Größe 692.
Aminosäuren, ihre Adsorption 881f.
— ihre Oxydation an Kohle 313f.
Amöben, ihr kapillarchemisches Verhalten 216f.
Amorph-feste Stoffe, ihr Schmelzpunkt 452.
— ihr Wärmeleitvermögen 452f.
Amphotere Elektrolyte 784.
Amylopektin 872.
Amylose 872.
Anilinblausole, ihre Doppelbrechung 563f.
Anisotrop amorph-feste Stoffe 999f.
Anisotrope Flüssigkeiten 999f.
Antagonistische Ionenwirkung 634,
Antimonsäurehydrosole 871.
Antimonwasserstoff, Kinetik seines Zerfalls 188f.
Antitoxine, ihre Bindung an Toxine 739f.
Argon, seine Adsorption 153.
Arsenige Säure, ihre Adsorption durch Eisenoxyd 258.
Arsentrisulfidhydrosol 711f.
— seine Lichtempfindlichkeit 712.
Arsenwasserstoff, Kinetik seines Zerfalls 190.
Aussalzen hydrophiler Sole 785f.
Ausschütteln der Micellen hydrophober Sole 665f.
Austauschadsorption 276f.
— u. Koagulation 586f.
Autoanaballisch 386.
Autokataballisch 386.
Aventuringlas 1107.

B

Bakterien, Koagulation ihrer Emulsionen 833f.
— Lebensfähigkeit bei tiefen Temperaturen 944.
Balloelektrizität 383f.
Bariumsulfat als Adsorbens für die Micellen hydrophober Sole 662.
Basenaustausch der Ackererde 293f.
Baumwollfarbstoffe, Färben mit ihnen 1040.
Becquerel-Phänomen 370f.
Beersches Gesetz in Solen 529.
Benetzung 21, 211f.
Benetzungswärme 226f.
Benzopurpurinhydrosole, ihre Doppelbrechung 563f.
Berlinerblau, Hemmung seiner Bildung in Aluminiumhydroxydsolen 687f.
Berylliumhydroxyd, sein Röntgenspektrogramm 457.
Beugungsringe in Nebeln 1075.
Bier, sein Schäumen 805, 1095.
Bimsstein, seine Bildung 1104.
Bindemittel, hydraulische 979f.

Binnendruck 11f.
— u. Oberflächenspannung 58f.
Biuretreaktion 883.
Blasen, große, Messung der Oberflächenspannung mit ihrer Hilfe 24f.
Blasendruck, Messung der Oberflächenspannung mit seiner Hilfe 29f.
Blau des Himmels 1071f.
Bleidioxydhydrosole 868f.
Blut, seine Gerinnung 838.
Blutkörperchen, ihre Senkungsgeschwindigkeit 807.
Bredigsches Verfahren zur Herstellung von Metallsolen 699f.
Brot, sein Altbackenwerden 1121.
Brownsche Molekularbewegung 5, 466f.

C

Cassiusscher Goldpurpur 820.
Cerdioxydhydrosol, seine Koagulation durch Radiumstrahlen 668f.
Cetylsulfonsäure, ihre Waschwirkung 827.
Cetylsulfonsaures Natrium, seine Lösung 780.
Charakteristische Funktion der Gasadsorption 169.
Charakteristische Kurve der Gasadsorption 169.
Chemische Reaktionen der Micellen hydrophober Sole 670f.
Chromate, ihr Verhalten an Kohle 308f.
Chromchlorür, Katalyse seiner Oxydation durch Platinmohr 686.
Chromhydroxydhydrosole 870.
Coehnsche Regel 372f.
Cottrellverfahren 1085f.
Cystin, seine Oxydation an Kohle 313f.

D

Dämpfe, ihre Adsorption 219f.
Daguerretypie 226.
Dampfdruckbestimmung mit Hilfe des Taupunktverfahrens 777f.
Dampfdruckisothermen nichtquellbarer Gele 912f.
— quellbarer Gele 921f.
Dampfstrahlphänomen 1062.
Danysz-Phänomen 740.
Daseinsdauer, durchschnittliche 486f.
Denaturieren des Eiweißes 838f.
— — — durch Druck 841f.
Desinfektion 1047.
Dextrine, ihr Molargewicht 765f.
Dextrinhydrosole 876.
Dialyse 494, 515f.
— von Farbstoffen 755f.
Dichroismus beim Färben 1042f.
— von Metallteilchen in Gelen 1116f.
— von Solen 564f.
Dichte von Gelen 983.
— von lyophilen Solen 732f.
— von lyophoben Solen 499.
Dicke von Adsorptionsschichten 428f.
— von Grenzflächenschichten 419f.
— dünner Metallschichten 427f.
— dünner Ölhäute 423f.
Diffuse Doppelschicht 342f.
Diffusion von Farbstoffen 753f.
— in Gelen 1002f.
— der Teilchen hydrophiler Sole 751f.
— der Teilchen hydrophober Sole 505f.
— von Teilchen und ihre Verschiebung bei der Molekularbewegung 476f.
Diffusionsvorgänge, ihre Bedeutung für die Katalyse an Grenzflächen 196f.
Dispers 3.
Disperse Phase 3.
Dispersionsmittel 3.
Dispersionsverfahren zur Herstellung lyophober Sole 689, 699f.
Dissoziation von Farbstofflösungen 894f.
Doppelbrechung hydrophiler Sole 748f.
— hydrophober Sole 558f.
— von Eisenhydroxydsol 561.
— von Vanadinpentoxydsol 558f.

Doppelbrechung der Gele 991f.
— durch Gleichrichten anisotroper Teilchen 991f.
— durch Zug und Druck 992f.
Doppelschicht, diffuse 342f.
— dissoziierte 342.
Doppeltrichter 97.
Dynamit 920.

E

Edelgase, ihre Adsorption 163.
Eieralbumin, seine Löslichkeit 788f.
— sein Molargewicht 765.
Eigendoppelbrechung 553, 562.
Einformung 143f.
Eisblumen beim Gefrieren von Gelatinehäuten 935f.
Eisenchlorid, seine langsame Hydrolyse 626f.
Eisenhydroxydhydrosole 509f., 715.
— ihre Doppelbrechung 561.
Eisenoxyd, sein Adsorptionsvermögen für arsenige Säure 258.
Eisenzahl 805f.
Eiweiß, seine Abscheidung auf Oberflächen 736.
— sein Denaturiertwerden 838f.
— denaturiertes, seine Sole 835f.
Eiweißsole 879f.
— ihre Fällung durch komplexe Anionen 881.
— u. Farbstoffe 880f.
— ihr isoelektrischer Punkt 782f.
— ihre Koagulationstemperatur 841, 885.
— u. Schwermetallsalze 879f.
Eiweißstoffe, ihre fraktionierende Trennung 884f.
Elastizität von Gelen 986f.
Elektrokapillar 391.
Elektrokapillarität 391f.
Elektrokapillarkurve 391f.
— von Amalgamen 413.
— ihre Veränderung durch kapillaraktive Elektrolyte 403f.
— ihre Veränderung durch kapillarinaktive Elektrolyte 402f.
Elektrokapillarkurve, ihre Veränderung durch Nichtelektrolyte 397f.
— von geschmolzenen Metallen 413.
— von geschmolzenen Salzen 413.
Elektrokinetisch 325.
Elektrokinetischer Potentialsprung 339f.
— — an Gasblasen 378f.
— — und Phasengrenzkraft 375f.
Elektrokinetische Vorgänge 325f.
— — ihre Veränderung durch Elektrolyte 350f.
— — ihre Veränderung durch Nichtelektrolyte 358f.
— — und Leitfähigkeit 337f.
— — in nichtwässerigen Flüssigkeiten 372f.
Elektrokratisch 497.
Elektrokratische Sole 497.
Elektrolyt, aktiver 511f.
Elektrolyte, starke, ihre Adsorption 272f.
Elektrolytische Vorgänge, Einfluß der Adsorption auf sie 416f.
Elektrolytwirkungen, biologische 645f., 891f.
Elektron, seine Ladung 1079f.
Elektrosmose 326f.
— Konzentrationsänderungen dabei 359f.
— ihre technische Verwendung 371f.
— ihre Temperaturabhängigkeit 336f.
Elektrostenolyse 369f.
Elektrotonisch 401.
Emanationen, ihre Adsorption 185f.
Emulsionen 830f.
— Sedimentationsgleichgewicht in ihnen 469f.
Emulsionskolloide 495f.
Emulsoide 495f.
Enteiweißung 806f.
Entflammung von Holzkohle 192f.
Entglasung 452.
Entglasungswärme 452.
Entquellung 920f.
— Sprengung von Glasplatten durch sie 935.

Enzyme, ihre Adsorption, 1048f., 1060f.
— ihre Diffusion 1048.
— ihre Spezifität 1050.
Enzymlösungen, Inaktivieren durch Schütteln 1049.
Enzymreaktionen 1047f.
— ihre Kinetik 1050f.
— ihre Vergiftung 1056f.
Eötvössche Regel 43f.
— — in Lösungen 104f.
— — u. Radius der Wirkungssphäre 420f.
— — bei tautomeren Stoffen 106f.
Erythrosin, seine Schutzwirkung 899.
Euglobuline 814, 885.

F

Färben 1039f.
— von Baumwolle 1039f.
— von Seide 1041f.
— von Wolle 1041f.
— von Zellbestandteilen 1043f.
Färbevermögen von Solen 529.
Faktor der Koagulationsgeschwindigkeit 606.
Farbe lyophober Sole 522f.
Farbenanpassung der Photohaloide 1113, 1121.
Farbenmuster auf Falterflügeln 1017f.
— im Pflanzen- und Tierreich 1017f.
Farbenumschlag bei der Koagulation 570.
Farbstoffe, ihre Dialyse 755f.
— ihre Diffusion 753f.
— ihr Eindringen in Zellen 1031f.
— ihre Molargewichte 768.
Farbstofflösungen 893f.
— ihre Dissoziation 894f.
— ihre Koagulation 897f.
— ihre Leitfähigkeit 894.
Fastkristalle 1000.
Fibrinhydrosole 843.
Flammen, Tyndallicht in ihnen 1077
Flockung 569f.
— siehe auch Koagulation.
Flockungstemperatur, kritische 725f.
Flockungswärme hydrophober Sole 643f.
— der Kieselsäurehydrosole 862.
Flockungswert 572.
Flotationsverfahren 217, 1094.
Flüssigkeiten, ihre Aufstiegsgeschwindigkeit in Kapillaren 114f.
— ihre Aufstiegsgeschwindigkeit in Gelgerüsten 955f.
— ihre Ausbreitung aufeinander 131f.
Flüssigkeiten, organische, ihre Elektrokapillarkurven 414f.
— — ihre Oberflächenspannung 47.
Flüssigkeitshäutchen in koagulierten Flocken 625, 649.
Flüssigkeitsinterferometer 738.
Flüssigkeitsstrahlen, Einfluß elektrischer Ladungen auf sie 389f.
Flüssigkeitsverdrängung 213f.
Fluoreszenzlicht, seine Polarisation 519.
Formaldehydverfahren zur Herstellung von Goldsolen 693.
Formeln für Micellen 535f.
Funkeln von Kolloidteilchen 553f.

G

Gallensteine 466, 819.
Galtonsches Brett 474f.
Gasadsorption 145f.
— Einfluß des Adsorbens auf sie 177f.
— u. chemische Vorgänge 187f.
— u. innere Reibung von Gasgemischen 186.
— ihre Temperaturabhängigkeit 156f.
— ihre Theorie 165f.
Gasblasen in Gelen 1001.
Gase, ihre Adsorption 145f.
— ihre Aufnahme durch Metalle 205f.
— ihr Einfluß auf die Oberflächenspannung 110f.
Gashäute 204.
Gastrulainvagination, die Einstülpung dabei als Quellungsvorgang 935.
Gaußsche Fehlerkurve 474f.

Gefrieren hydrophiler Sole 798.
— hydrophober Sole 654f.
Gefrierpunktserniedrigung bei hydrophilen Solen 757.
— bei hydrophoben Solen 514.
Gelatine, ihr Molargewicht 765.
— ihr Röntgenspektrogramm 998.
Gelatinegele, ihr Dampfdruck 921f.
— goldhaltige 1114f.
— ihre Quellung 928f.
Gelatineglyzerosole 900.
Gelatinierungsbestreben 967f.
Gelatose 964.
Gele 905f.
— in der Ackerkrume 979.
— ihr Adsorptionsvermögen 944f.
— ihr Bau 907f.
— Bildung aus grobkristallinen Stoffen 978f.
— chemische Reaktionen in ihnen 1004f.
— ihre Dichte 983f.
— Diffusion in ihnen 1002f.
— ihre Doppelbrechung 991f.
— elastische 911, 920f.
— ihre Elastizität 986f.
— von Farbstoffen 982.
— ihre Kompressibilität 986f.
— ihr Lichtbrechungsvermögen 996.
— ihre Mehrphasigkeit 906f.
— Micellartheorie derselben 911.
— im Mineralreich 979.
— nichtelastische 911f.
— nichtquellbare 912f.
— organische 981f.
— quellbare 912, 920f.
— Verhalten unter dem Ultramikroskop 908f.
— Wabentheorie derselben 907.
— ihre Wärmeausdehnung 984f.
Gele, elastische, Flüssigkeitsaufnahme u. -abgabe durch sie 920f.
— nichtelastische, Flüssigkeitsaufnahme u. -abgabe durch sie 912f.
Gelose 879.
Geologische Diffusionen 1017.
Gerben 1045f.
Gerinnung des Blutes 838.
— der Milch 838.
Geruchsstoffe, ihre Adsorption 204f.
Geschmack hydrophober Sole 671.
Gestalt der Micellen in hydrophilen Solen 843f.
— — — in hydrophoben Solen 552f.
— — — in Gelen 997f.
Gibbssches Adsorptionsgesetz 101f., 110f., 124f., 154f., 228, 734.
Gifte, ihr Einfluß auf Enzymreaktionen 1056f.
— ihr Einfluß auf die Platinkatalyse des Wasserstoffperoxyds 681f.
Gips, sein Abbinden 980f.
Gläser 452.
Glas, sein Röntgenspektrogramm 456.
Glaselektrode 339f.
Glaswolle, Adsorption von Wasserdampf durch sie 223f.
Globulin, sein Röntgenspektrogramm 999.
Goldhydrosole, ihre Eigenschaften 695f.
— ihre Entstehung durch Pilzwucherung 697.
— ihre Herstellung 689f.
— Pilzwucherung in ihnen 696.
Goldhydrosol, blaues, seine Farbe 524f.
— rotes, seine Farbe 523f.
Goldkristalle in Gele 1006.
Goldpurpur, Cassiusscher 820.
Goldrubinglas 1105f.
Goldsalze, ihre Adsorption 286.
Goldteilchen, ihr Röntgenspektrogramm 566.
Goldzahl 809f.
Grenzflächenschicht, ihre Dicke 419f.
— ihr Feinbau 430f.
Grenzflächenspannung u. Druck 130f.
— fester Stoffe 207f.
— hydrophiler Sole 737.
— u. Kristallgestalt 210f.
— negative 137f.
— u. Oberflächenspannung 131f.

Grenzflächenspannung flüssig-flüssig 116f.
— — — von Lösungen 119f.
— — — ihre Messung 116f.
Grobdispers 3.

H

Haare, ihr Röntgenspektrogramm 998.
Haarnickel 1088.
Haarselen 1088.
Haarsilber 1087f.
Hämase 1051.
Hämoglobin, sein Molargewicht 764f.
Häutchenbildung auf Oberflächen 736f., 1033f.
Haftspannung 211.
Halbkolloide 732.
Halogensilberhydrosole 508f.
Harnsäure, amorphe, in Schuppen von Falterflügeln 819.
Harnsaure Salze, ihre Gele 982.
— — ihre Hydrosole 871.
Himmel, seine Farbe 1071f.
Hitzebeständigkeit hydrophober Sole 642f.
Hitzekoagulation der Eiweißsole 838f.
Holz, seine Struktur 1122.
Humulonhydrosol 889.
Humussäuren, ihre peptisierende Wirkung 828f.
Humusstoffe 293f.
Hydratation der Ionen 80f., 361f., 540.
Hydrolyse, langsame 626f.
— in Seifenlösungen 775.
Hydrophil 215, 496.
Hydrophile Sole 496, 729f.
— — ihr Ausgesalzenwerden 785f.
— — ihre Dichte 732f.
— — ihre Doppelbrechung 748f.
— — ihr Gefrieren 798.
— — ihre Gefrierpunktserniedrigung 757.
— — Gestalt ihrer Teilchen 842f.
— — ihre Grenzflächenspannung 737.
Hydrophile Sole, Größe ihrer Teilchen 842.
— — ihre Kompressibilität 740.
— — Kristallisationshemmung durch sie 817f.
— — ihre Leitfähigkeit 773f.
— — ihr Lichtbrechungsvermögen 732f.
— — ihr Lösevermögen 740f.
— — ihre Oberflächenspannung 733f.
— — ihre optischen Eigenschaften 771f.
— — ihr osmotischer Druck 757f.
— — ihre peptisierende Wirkung 824f.
— — ihre Schutzwirkung 808f.
— — ihr Tyndallicht 772.
— — ihre Umwandlung in hydrophobe 833f.
— — ihre Verschiebungselastizität 742f.
— — ihre Zähigkeit 741f.
Hydrophob 215, 496.
Hydrophobe Sole 496, 498f.
— — chemisches Verhalten ihrer Micellen 670f.
— — ihr Dichroismus 564f.
— — ihre Dichte 499.
— — ihre Doppelbrechung 558f.
— — ihre Farbe 521f.
— — ihre Flockung 569f.
— — ihre Flockungswärme 643f.
— — ihr Gefrieren und Wiederauftauen 654f.
— — Gestalt ihrer Teilchen 552f.
— — ihr Geschmack 671.
— — Größe ihrer Teilchen 543.f
— — hemmende Wirkung auf Reaktionen 687f.
— — ihre Herstellung 688f.
— — ihre Hitzebeständigkeit 642f.
— — ihre Kapillaranalyse 664f.
— — ihre Leitfähigkeit 540f.
— — ihr Lichtbrechungsvermögen 499f.
— — ihr Lösevermögen 500f.
— — ihre Oberflächenspannung 500.
— — ihre optischen Eigenschaften 518f.

Hydrophobe Sole, ihr osmotischer Druck 514f.
— — ihr Tyndallicht 519f.
— — Wechselwirkung zwischen ihnen 656f.
— — Wechselwirkung zwischen ihnen bei entgegengesetzt geladenen Micellen 657f.
— — Wechselwirkung zwischen ihnen bei gleichgeladenen Micellen 656f.
— — Wechselwirkung mit hydrophilen 798f.
— — ihre Zähigkeit 502f.
Hydroxylion, seine aufladende Wirkung 579.
— seine Beweglichkeit 539.
— als Peptisator 652.
Hyperanaballisch 386.
Hyperkataballisch 386.
Hysteresis bei der Einstellung des Dampfdrucks quellbarer Gele 922.
— bei Quellungsvorgängen 975f.
— bei der Sol-Gel-Umwandlung 965f.

I

Immersions-Ultramikroskop 532.
Indikatoren, Theorie ihres Farbenumschlages 896f.
Intermicellare Flüssigkeit 508.
Invertin, seine Reindarstellung 1048.
— seine Vergiftung 1058f.
Irresoluble Sole 496.
Irreversible Sole 496.
Isobaren der Gasadsorption 159.
Isoelektrischer Punkt 352, 362f.
— — von Eiweißsolen 782f.
— — u. Fällungsoptimum 786f.
Isomerie der Zinnsäuren 867f.
Isosteren der Gasadsorption 159.

J

Jod, seine Adsorption 254f., 319f.

K

Kampferbewegung 96.
Kapillaräquivalente Lösungen 98.
Kapillaraktiv 76.
Kapillaraktivität u. Lösebestreben 95.
— der nichtdissoziierten Moleküle 100f.
— spezifische 87.
Kapillaraktive Lösungen, ihre Oberflächenspannung 84f.
Kapillaranalyse 289f., 955.
— hydrophober Sole 664f.
Kapillarchemie 4, 7f.
Kapillarelektrische Vorgänge 325f.
Kapillaren, Aufstiegsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten in ihnen 114f.
Kapillarinaktiv 76.
Kapillarinaktive Lösungen, ihre Oberflächenspannung 76f.
Kapillaritätstheorie von Laplace 10f.
— von van der Waals 16f.
Kapillarwert 87.
Kardioidultramikroskop 532f.
Kaseïnlösungen 780f.
Katalasen 1051f.
Katalyse u. Feinbau der Grenzflächenschichten 434.
— durch hydrophobe Sole 673f.
— makroheterogene 673.
— mikroheterogene 673.
— periodische, an Oberflächen 1039.
Kataphorese 326, 331f.
— in hydrophilen Solen 773f.
— in lyophoben Solen 533f.
Kautschuk 981.
— sein Quellungsdruck 928f.
— sein Röntgenspektrogramm 998.
Keimbildungsgeschwindigkeit und mechanische Einflüsse 440.
— übersättigter Lösungen 440f.
— unterkühlter Schmelzen 435f.
Keimverfahren bei der Solbereitung 546f.
Kieselsäuregel 908f.
— sein Adsorptionsvermögen 945.
— Größe seiner Poren 917.
— sein Röntgenspektrogramm 457.
— sein Umschlag 908, 914f.

Kieselsäurehydrosole 858f.
— ihre Flockungswärme 362.
Kieselsäureorganosole 899f.
Kirschgummi, seine Doppelbrechung 994f.
Klebkapseln der Coelenteraten, ihr Aufquellen 934.
Knallgaskatalyse 202.
— durch geschützte Metallsole 823.
— durch Platinsole 687.
Koagel 905.
Koagulation 569f.
— u. Adsorption 579f.
— u. Austauschadsorption 586f.
— durch Elektrolytgemische 632f.
— von Farbstofflösungen 897f.
— hydrophober Sole im elektrischen Strom 663f.
— hydrophober Sole durch Ausschütteln 665f.
— hydrophober Sole durch hydrophile 799.
— von Lezithinsolen 889f.
— durch Licht 669f.
— u. Lyotropie 585f.
— Einfluß der Mischungsgeschwindigkeit dabei 628f.
— Einfluß der Nichtelektrolyte 636f.
— rasche, ihr zeitlicher Verlauf 591f.
— Einfluß des Rührens dabei 600f.
— von Schwefelsolen 848f.
— von Solen mit entgegengesetzt geladenen Micellen 657f.
— u. Teilchenladung 573f.
— Volumänderung dabei 644.
Koagulation, siehe auch Flockung
Koagulationsgeschwindigkeit 570f., 591f.
— Einfluß der Elektrolytkonzentration auf sie 606f.
— langsame 592.
— u. Micellenkonzentration 614f.
— rasche 592.
— ihre Theorie 593f.
— u. Zähigkeit 602f.
Koagulationskeime 604.
Koagulationstemperatur der Eiweißsole 841, 885.
Koagulationstemperatur, kritische 725f.
Koagulationswärme hydrophober Sole 643f.
— der Kieselsäurehydrosole 862.
Koagulationswert 572, 575f.
Koagulationszeit, spezifische 595.
Koagulator 572.
Kochsalzorganosole 817.
Kohle als Adsorbens 294f., 318f.
— als Gasfilter 207.
— ihre Oxydation durch Sauerstoff 192f.
— ihr Röntgenspektrogramm 998.
Kohlenoxyd, Kinetik seiner Oxydation an Grenzflächen 202f.
Kohlestaubexplosionen 192f.
Kokosnußkohle, Größe ihrer Poren 919.
Kolloid 1f.
Kolloiddispers 3.
Kolloiddisperse Systeme 493f.
Kolloide, ihr Einfluß auf die elektrolytische Metallabscheidung 1020f.
Kolloide Elektrolytlösungen 732, 776f.
Kolloidionen 776f.
— ihre Beweglichkeit 777f.
Kolloidmühle 653.
Kolloidteilchen, ihre chemische Natur 506f.
— ihre Formart 565f., 844.
— ihre Gestalt 552f., 843f.
— ihre Größe 543f., 842.
— ihre Ladung 537f., 782.
Kompressibilität von Gelen 986f.
— hydrophiler Sole 740.
— u. Oberflächenspannung 59f., 107f.
Kondensationsverfahren zur Herstellung lyophober Sole 689f.
Kongorot, sein Molargewicht 766f.
Kongorubinhydrosole 896f.
Konkremente 466, 819.
Kontaktschwefelsäure, ihre Kinetik 197f.
Kristalle, Einfluß von Fremdstoffen auf ihre Gestalt 464f.

Kristalle in Gelen 1005f.
— kleine, größere Löslichkeit 207f.
— kleine, größere Reaktionsfähigkeit 209f.
— quellbare 997f.
Kristallgestalt u. Grenzflächenspannung 210f.
Kristallinische Flüssigkeiten, ihre Oberflächenspannung 46.
Kristallisationsgeschwindigkeit übersättigter Lösungen 457f.
— übersättigter Lösungen, Einfluß von Fremdstoffen auf sie 459f.
— lineare 444.
— unterkühlter Schmelzen 444f.
— unterkühlter Schmelzen, Einfluß von Fremdstoffen auf sie 448f.
Kristallisationskeime 435.
— ihre Größe 442f.
Kristallisationsvermögen, spontanes 437.
Kristalloid 1.
Kritisches Potential, erstes 574.
— — zweites 593.
Kunstseide 877f.
Kupferrubinglas 1107.
Kuželsches Verfahren zur Herstellung von Metallsolen 707f.

L

Ladung der Micellen u. Koagulation 573f.
— — — hydrophiler Sole 782.
— — — hydrophober Sole 537f.
Leitfähigkeit u. elektrokinetische Vorgänge 337f.
— von Farbstofflösungen 894f.
— hydrophiler Sole 773f.
— lyophober Sole 540f.
Lezithinhydrosole 889f.
Lezithinorganosole 901f.
Licht, sein Einfluß auf hydrophobe Sole 669f.
Lichtbrechungsvermögen hydrophiler Sole 732f.
— hydrophober Sole 499f.
Lichtempfindlichkeit der Arsentrisulfidsole 669, 712.
— der Wolframsäuresole 871f.
Lichtenbergsche Figuren 388.
Liesegangsche Schichtungen 1008f., 1121.
Lipase 1054f.
Lipoidtheorie der Plasmahäute 1030f.
Lösevermögen von Flüssigkeiten u. Oberflächenspannung 60, 107, f.
— hydrophiler Sole 740f.
— hydrophober Sole 500f.
Löslichkeit u. Adsorbierbarkeit 268f
— größere, kleinere Kristalle 207f.
Lösungen, ihre Grenzflächenspannung flüssig-flüssig 119f.
— ihre Oberflächenspannung 72f.
— siehe auch Kapillaraktive u. Kapillarinaktive Lösungen.
Lösungsstrom 134.
Lösungstension von Schwermetallkationen u. Adsorbierbarkeit 286.
Lösungstheorie 67f.
Lokalströme bei der abnormen Osmose 365.
Lyophil 496.
Lyophile Sole 496, 729f.
— — in organischen Dispersionsmitteln 899f.
— — siehe auch Hydrophile Sole.
Lyophob 496.
Lyophobe Sole 496, 498f.
— — in organischen Dispersionsmitteln 724f.
— — siehe auch Hydrophobe Sole.
Lyotrop 67f., 80f.
Lyotrope Reihen 80, 119, 274.
— — beim Aussalzen hydrophiler Sole 790f.
— — bei der Beeinflussung chemischer Reaktionen 792f.
Lyotropie u. Koagulation 585f.
Lysalbinsäure 815f.
— ihre Goldzahl 817.
— ihre peptisierende Wirkung 828.

M

Majorana-Phänomen 561.
Mastixorganosol 902.
Maxwellsche Verteilungskurve 437f.
Membranen 1025f.
— halbdurchlässige 1025f.
Membrangleichgewicht, Osmotisches 759f. 785.
Membranhydrolyse 769f.
Membranpotentiale 365f., 770f.
Metachromasie 896.
Metallabscheidung, elektrolytische, Einfluß der Kolloide darauf 1020f.
Metallblätter, ihre Bildung auf Oberflächen 1024.
Metalle, Aufnahme von Gasen durch sie 205f.
— geschmolzene, Elektrokapillarkurve 413.
Metallfäden 707f.
Metallhydrosole, geschützte 815f.
— — ihre Reaktionen und Katalysen 821.
— ihre Herstellung durch Belichtung 706.
— ihre Herstellung nach *Bredig* 699f.
— ihre Herstellung nach *Kužel* 707f.
— ihre Herstellung nach *Svedberg* 701f.
— ihre Herstellung durch Verdampfen 705.
— ihre Herstellung durch Zerstäuben 699f.
— Polarisationszustand des von ihnen ausgestrahlten Lichtes 526f.
Metallhydroxydhydrosole, ihre Eigenschaften 718f.
— ihre Herstellung 715f.
Metallsalze, Reaktionen an Kohle 308.
Metallschichten, dünne, ihre Dicke 427f.
— — ihre Doppelbrechung 1116.
— — bei kathodischer Zerstäubung 1089f.
— — ihre Leitfähigkeit 1089f.
Metallsole, ihre Farbe 523f.
Metallurgie, kolloiddisperse Gebilde in ihr 1113.
Metastabil 439.
Metastabile Grenze 439.
Metastyrol 981.
Methylgrün 1043f.
Micelle 507.
— siehe Kolloidteilchen.
Mikronen 545.
Milch, ihre Gerinnung 838.
Mörtel, sein Abbinden 981.
Molargewichtsbestimmung nach *Barger* 901.
Molekularbewegung, Brownsche 5, 466f.
— — in hydrophoben Solen 505f.
— — von Nebelteilchen 1077f.
— — nichtkugeliger Teilchen 481f.
— — Schwankungen dabei 482f.
Molekulardispers 3, 731.
Molybdänblauhydrosole 871.
Molybdänsäurehydrosole 870f.
Monodispers 525, 853.
Moosachate 1038.
Moostorf, sein Adsorptionsvermögen 293f.
Muskelkontraktion, Quellungstheorie derselben 934.
Muskeln, ihr Feinbau 934.
Mutation u. Schwankungsgeschwindigkeit 491.

N

Natriumhypophosphit, Kinetik seiner Oxydation an Palladium 307f.
Nebel 1061f.
— ihre Beständigkeit 1083f.
— ihre Herstellung 1061f.
— Londoner 1083.
— Niederschläge aus ihnen 1087f.
— ihre optischen Eigenschaften 1070f.
— trockene 1083.
— ihre ultramikroskopische Untersuchung 1076.
Nebelbildung in übersättigtem Dampf 1063f.

Nebelkerne 1065f.
Negative Sole 533.
Nichtkugelige Teilchen, ihre Fallgeschwindigkeit 552.
— — Goldsole mit solchen Teilchen 527.
— — ihre Molekularbewegung 481f.
— — in Solen 553f.
Nichtquellbare Gele, ihre Dampfdruckisotherme 912f.
Nickelkohlenoxyd, Kinetik seines Zerfalls 203.
Nullpunkt des Potentials 341, 346, 406f.

O

Oberfläche, anomale 134.
— innere 146.
Oberflächenaktiv siehe Kapillaraktiv.
Oberflächendruck 12.
Oberflächenenergie, freie 8f.
— gesamte 48f.
— molare freie 44.
— molare gesamte 48f.
Oberflächenfestigkeit 1034f.
Oberflächengröße, spezifische 178.
Oberflächenhäute 736, 1033f.
Oberflächeninaktiv siehe Kapillarinaktiv.
Oberflächenkrümmung u. Dampfdruck 61f.
— Messung der Oberflächenspannung mit ihrer Hilfe 23f.
Oberflächenspannung 7f.
— dynamische 69, 734f.
— der Elemente 58.
— fester Stoffe 139f.
— verflüssigter Gase 36.
— der Halogene 36.
— hydrophiler Sole 733f.
— hydrophober Sole 500.
— u. Kompressibilität 59f., 107f.
— kristallinischer Flüssigkeiten 46.
— u. Lösevermögen 107f.
— von Lösungen 63f., 72f.
— von Lösungen mehrerer Stoffe 97f.
— kapillaraktiver Lösungen 84f.
Oberflächenspannung kapillarinaktiver Lösungen 76f.
— ihre Messung 17f.
— geschmolzener Metalle 36f.
— organischer Flüssigkeiten 38 u. 47.
— u. Polarisation 411f.
— von Säure- u. Alkalilösungen 82f.
— geschmolzener Salze 37, 47f.
— von Salzlösungen 77f.
— statische 69.
— ihre Stöchiometrie 55f.
— ihre Temperaturabhängigkeit 38f.
— des Wassers 32f.
Oberflächenwärme, latente 49.
Oberflächenwellen, Messung der Oberflächenspannung mit ihrer Hilfe 20f.
Ödeme, Rolle der Quellung bei ihrer Entstehung 953.
Ödometer 926.
Ölschichten, ihre Dicke 423f.
Opaleszenz in der Nähe des kritischen Punkts 1073f.
Opsonin, seine Bindung an Bakterien 739.
Organische Stoffe, ihre Hydrosole 723f.
Organosole des Lezithins 901f.
— des Mastix 902.
— von Metallkarbonaten 900.
Osmose, abnorme 364f., 961f.
— negative 364f., 961f.
Osmotischer Druck hydrophiler Sole 757f.
— — hydrophober Sole 513f.
Osteomalacie 1008f.
Ostwaldsche Stufenregel 443f.
Ovalbumin siehe Eieralbumin.
Oxalsäure, Kinetik ihrer Oxydation an Kohle 309f.

P

Packungsdichte, optische 1120.
Palladium, Theorie der Oxydation an ihm 822f.
Palladiumwasserstoff 205f.
Palladiumwasserstoffhydrosol geschütztes, seine Katalysen 821f.

Paraglobuline 805, 885.
Peptisation 647f.
— elektrische 796.
— durch Elektrolyte bei hydrophilen Solen 794f.
— durch hydrophile Sole 824f.
— durch Hydroxylion 652.
— neutrale 796.
— durch Pikrate 653.
— von Schwefelsolen 855f.
— durch Zitrate 652f.
Permutite 280, 290f.
Pflanzenvegetation, künstliche 1037f.
Phasengrenzkraft 341f.
— u. elektrokinetischer Potentialsprung 375f.
Phenylthioharnstoff, Kinetik seiner Oxydation an Kohle 311f.
Phosphor, schwarzer 1104.
Phosphorverfahren zur Herstellung von Goldsolen 694.
Phosphorwasserstoff, Kinetik seines Zerfalls 190f.
Photochloride, ihre Farbenanpassung 1113, 1121.
Photodichroismus 1118f.
Photohaloide 1110f.
Photophorese 669, 1086f.
— negative 669, 1086f.
— positive 669, 1086f.
Pikrate als Peptisatoren 653.
Pilze, Entstehung von Goldsolen durch sie 697.
— ihre Wucherung in Goldsolen 696.
Plasmahäute, Lipoidtheorie derselben 1030f.
Plasmolyse 1028f.
Platinhydrosole, ihre Eigenschaften 704.
— ihre Herstellung 696f.
— von ihnen hervorgerufene Katalysen 673f.
Platinorganosole 900.
Polydispers 703, 853.
Polypeptide 881f.
— ihre Adsorption 881f.
Portlandzement, sein Erhärten 980.
Positive Sole 533.
Primärteilchen 866.
Protalbinsäure 815f.
— ihre Goldzahl 817.
— ihre peptisierende Wirkung 828.
Protoplasma, sein Bau 1123.
Pulver, feste, ihr Haften an heißen Wänden 186.
— rauchlose 982.
Pyrosole 903f.

Q

Quarz, goldhaltiger 1106.
— sein Röntgenspektrogramm 456.
Quarzglas, sein Röntgenspektrogramm 456.
Quecksilberhydrosole, ihre Herstellung 699, 704f.
Quecksilbertropfen, ihre elektrokapillaren Bewegungen 412f.
Quellbare Gele, ihre Dampfdruckisothermen 921f.
Quellung 920f.
— Energieausnutzung dabei 938f.
— als feste Lösung 923f.
— und Formänderung von Gelen 934.
— Hysteresis dabei 975f.
— in Lösungen 947f.
— in Solen 953.
— ihre Temperaturabhängigkeit 942f.
— Volumkontraktion dabei 983f.
Quellungsdruck 758, 926f.
— u. Adsorption 953f.
— u. Dampfdruck 930f.
— u. Gefrierpunktserniedrigung 943f.
— bei Lösungen 947f.
— u. osmotischer Druck 932f.
Quellungsgeschwindigkeit 956f.
— u. Osmose 959f.
Quellungsmaximum 924, 928f.
Quellungswärme 936f.
— differentielle 937.
— integrale 936.

R

Radioaktive Stoffe, ihre Adsorption 298f.
— — ihre Dialyse 720.

Radioaktive Stoffe, ihre Hydrosole 719f.
— — ihre Kataphorese 720f.
Radius der molekularen Wirkungssphäre 11, 420f., 990.
Randwinkel 22, 211f., 218f.
— u. Polarisation 411, 414.
Rauche 1061f.
—, siehe auch Nebel.
Reaktionen, chemische in Gelen 1004f.
Reibung, innere, von Gasgemischen u. Gasadsorption 186.
— — hydrophiler Sole 741f.
— — hydrophober Sole 502f.
Reibungselektrizität 387f.
Reihen, lyotrope, siehe Lyotrope Reihen.
— unregelmäßige 588f.
Reinigen von Oberflächen 961.
Rekristallisation 143f.
Relaxationszeit von Gelen u. ihre Elastizität 989f.
Resoluble Sole 496.
Restvalenzstellen 175.
Retina, ihr Verhalten 1121.
Reversible Sole 496.
Röntgenspektrogramme 453f., 566f., 998f.
Röntgenstrahlen, Einfluß auf hydrophobe Sole 667.
Rotationsbewegung von Teilchen 480f.
Rubingläser 1105f.
Rubinzahl 809f.
Rühren, sein Einfluß bei der Koagulation 600f.

S

Säurelösungen, ihre Oberflächenspannung 82f.
Sahneneis, Wirkung der Gelatine in ihm 820.
Salze, gefärbte 1108f.
Salze, geschmolzene, ihre Elektrokapillarkurven 413.
— — ihre Oberflächenspannung 47f.
Salzhydrosole 714.
Salzlösungen, ihre Oberflächenspannung 77f.
Salzlösungen, alkoholische, ihre Oberflächenspannung 84.
Samen, Lebensfähigkeit bei tiefen Temperaturen 944.
Saponinlösungen 887f.
Schäume 1090f.
— ihre Beständigkeit 1091f.
— feste 1103f.
— ihre Herstellung 1091f.
Schäumen des Biers 1095.
Schardingersches Ferment der Milch 1053.
Schaumblasen, Gleichgewicht zwischen ihnen 1101f.
Schaumlamellen, ihre Beständigkeit 1095f.
— schwarze Flecke in ihnen 1098f.
Schaumschwimmverfahren siehe Flotationsverfahren.
Schergeschwindigkeit bei der Messung der Zähigkeit hydrophiler Sole 743f.
Schichtenbildung bei der Koagulation 614.
Schichtenwachstum in Gelen 1018f.
Schlieren, ihr Auftreten in Solen 554.
Schroedersches Paradoxon 925.
Schwankungen bei der Molekularbewegung 482f.
Schwankungsgeschwindigkeit 483, 485f.
Schwankungsgröße 483f.
Schwarze Flecken in Schaumlamellen 1098f.
Schwefel, Kinetik seiner Oxydation 191f.
— seine Oberflächenspannung 105f.
Schwefeldioxyd, Kinetik seiner Oxydation an Oberflächen 197f.
Schwefelhydrosole 844f.
— ihre Koagulation 848f.
— nach *Odén* 847.
— ihre Peptisation 855f.
— nach *Raffo* 847f.
— ihre Reaktionen 858.
— nach *Selmi* 846f.

Schwefelhydrosole nach *v. Weimarn* 846f.
Schweizersches Reagens 877.
Schwellenwert der Koagulation 611.
Schwermetallsalze, ihre Adsorption 286f.
Schwimmverfahren, siehe Flotationsverfahren.
Schutzkolloide 808f.
Schutzwirkung hydrophiler Sole auf hydrophobe 808f.
— u. Reaktionsgeschwindigkeit 823f.
Sedimentationsgleichgewicht in Emulsionen 469f.
Seide, ihr Röntgenspektrogramm 998.
Seifen, ihr Molargewicht 767f.
— ihre peptisierende Wirkung 824f.
— ihre Waschwirkung 826f.
Seifengele 973f.
Seifenkoagele 973f.
Seifenlösungen 774f., 886f.
— ihr Dampfdruck 777f.
— ihre Doppelbrechung 751.
— Gestalt ihrer Teilchen 843.
— ihre Grenzflächenspannung 737.
— ihre Hydrolyse 775.
— ihre Leitfähigkeit 774f.
— ihre Oberflächenspannung 735.
— Vorschriften zu ihrer Herstellung 1102f.
— ihre Zusammensetzung 779f.
Seifenwasserlamellen, schwarze ihre Dicke 427.
Selenhydrosole 709f.
Selenwasserstoff, Kinetik seiner Bildung 192.
— Kinetik seines Zerfalls 191.
Semikolloide 732.
Sensibilisierung der Koagulation durch Nichtelektrolyte 636f.
— durch Nichtelektrolyte bei physiologischen Vorgängen 646f.
— hydrophober Sole durch hydrophile 799f.
Silberhydrosole 512f.
— nach *Carey Lea* 698.
— ihre Farbe 527.
— ihre Herstellung 697f.
Silber, schwarzes 1023.
Silberspiegel 1023f.
Sinterung 144.
Sole 494f.
— negative 533.
— positive 533.
— elektrokratische 497.
— hydrophile 496.
— — siehe Hydrophile Sole.
— hydrophobe 496, 498f.
— — siehe Hydrophobe Sole.
— lyophile 496.
— — siehe Lyophile Sole.
— lyophobe 496, 498f.
— — siehe Lyophobe Sole.
Sol-Gel-Umwandlung 794, 963f.
— Hysteresis dabei 965f.
— bei Seifensolen 973f.
Sorption 148f., 231.
Spaltultramikroskop 531f.
Spezifität der Agglutininwirkung 740, 835.
Spitzbogenkurve 611.
Spitzenentladung ihr Einfluß auf hydrophobe Sole 667.
Stäbchendoppelbrechung 553, 562, 991f.
Stärke, ihr Abbau 876.
— Adsorption von Jod durch sie 876f.
— ihr Molargewicht 776.
Stärkehydrosole 872f.
Stalagmometer 31.
Steighöhe, Messung der Oberflächenspannung mit ihrer Hilfe 25f.
Störungszeit 362.
Stokessche Formel für die Fallgeschwindigkeit 471, 506, 552, 1077f.
Strahlen radioaktiver Stoffe, Einfluß auf hydrophobe Sole 667f.
Strahlen, schwingende, Messung der Oberflächenspannung mit ihrer Hilfe 17f.
Strahlungsdruck 1086f.
Ströme durch fallende Teilchen 326, 336.
Strömungsdichroismus 564f.
Strömungsdoppelbrechung 558f.

Strömungspotentiale 326, 334f.
Strömungsströme 326, 334f.
Strychnin, seine Adsorption durch Kohle 261.
Sublimat, seine Adsorption 286f.
Submikronen 545.
Sulfidhydrosole, ihre Eigenschaften 713f.
— ihre Herstellung 710f.
Suspensionen, ihre Absetzgeschwindigkeit 548f., 587f., 605f., 612f., 618f.
Suspensionskolloide 495f.
Suspensoide 495f.
Suszeptibilität von Eisenoxyd 543.
Svedbergsches Verfahren zur Herstellung von Metallsolen 701f., 724f.

T

Tabaschir 908.
Taupunktsverfahren zur Bestimmung des Dampfdrucks 777f.
Teilchen erster Ordnung 866.
— zweiter Ordnung 868.
Tellurhydrosole 709f.
Tellursäurehydrosole 871.
Temperaturabhängigkeit der Adsorption 302f.
— des Adsorptionsrückgangs 641f.
— der Elektrosmose 336f.
— der Grenzflächenspannung flüssig-flüssig 128f.
— der Koagulation 640f.
— der Oberflächenspannung von Lösungen 103f.
— der Quellung 942f.
— der Reaktionen hochmolekularer Stoffe 840.
Thermosmose 371.
Thoriumoxydhydrosole 869f.
Titanosulfat, Katalyse seiner Oxydation durch Platinmohr 687.
Titansäurehydrosole 869.
Tonerde, gewachsene, ihre Stäbchendoppelbrechung 992.
Tongießen 828f.
Torfmoos, sein Adsorptionsvermögen 293f.
Totaladsorption 240.
Toxin, seine Bindung an Antitoxin 739f.
Tränen des Weins 96.
Traubesche Regel 87f., 120, 264f., 310f., 380, 386, 398, 637, 681, 1057.
— — bei biologischen Vorgängen 1030f.
Troostit 1113.
Tropfelektrode 408f.
Tropfen auf Oberflächen 138f.
— große, Messung der Oberflächenspannung mit ihrer Hilfe 24f.
— schwingende, Messung der Oberflächenspannung mit ihrer Hilfe 20.
Tropfengewicht, Messung der Oberflächenspannung mit seiner Hilfe 29f.
Tyndallmeter 544.
Tyndall-Phänomen 518f.
— seine Abhängigkeit von der Gestalt der Kolloidteilchen 554f.
— in Flammen 1077.
— in Gasen 1072f.
— hydrophiler Sole 772.
— hydrophober Sole 519f.
— von echten Lösungen 772f.

U

Übersättigte Lösungen, ihre Keimbildungsgeschwindigkeit 440f.
Überspannung 417f.
Ultrafiltration 509, 517f.
Ultramarin 1107.
Ultramikroskop 2, 529f.
Unbenetzbare Oberflächen 213.
Unregelmäßige Reihen 588f.
Unterkühlte Schmelzen, ihre Keimbildungsgeschwindigkeit 435f.
— — ihre Kristallisationsgeschwindigkeit 444f.
Uran X_1, seine Adsorption 300f.

V

Vanadinpentoxydhydrosol, seine Doppelbrechung 558f.
— seine Herstellung 717.
Vanadinpentoxydteilchen, ihr Röntgenspektrogramm 567.

Verdampfungsgeschwindigkeit 196f.
Verdrängungsprinzip 194f., 417.
Vergiftung von Enzymreaktionen 1056f.
— bei geschützten Metallsolen 824.
— der Katalyse des Wasserstoffperoxyds durch Platinsol 681f.
Verglühen feiner Pulver 1090.
Vergröberung koagulierter Flocken 622f.
Verschiebung von Teilchen und ihre Diffusion 476f.
— der Teilchen bei der Molekularbewegung 472f.
Verschiebungselastizität hydrophiler Sole 742f.
Verteilungsgleichgewicht der Ionen 347f.
Vierpunktspektrum 1000.
Viskoselösungen 877f.
Viskosimeter nach Couette 744.
Volumänderung bei der Koagulation 644.
Volumkontraktion beim Quellen 983f.

W

Wachstumsgeschwindigkeit 1037.
Wärmeausdehnung von Gelen 984f.
Wärmelehre, zweiter Hauptsatz derselben 490.
Walratemulsionen 901f.
Waschwirkung der Cetylsulfonsäure 827.
— der Seifen 826f.
Wasser, Beeinflussung seiner Kristallisationsgeschwindigkeit durch Salze 451.
— seine Oberflächenspannung 32f.
Wasserdampf, seine Adsorption durch Glaswolle 223f.
Wasserfallelektrizität 383f.
Wasserhäute, adsorbierte 225.
Wasserstoffion, seine Beweglichkeit 539.
Wasserstoffperoxyd, Katalyse seines Zerfalls durch Katalasen 1051f.
Wasserstoffperoxyd, Katalyse seines Zerfalls durch Metallsole 685.
— Katalyse seines Zerfalls durch Platinmohr 673f.
— Katalyse seines Zerfalls durch Platinsol 673f.
— sein Zerfall an Glas 306.
Wiederkehrzeit, durchschnittliche 485f.
Wirkungssphäre, molekulare, ihr Radius 11, 420f., 990.
Wolframblauhydrosol 871.
Wolframsäurehydrosole 870f.
— ihre Lichtempfindlichkeit 871f.
Wolle, ihre Röntgenspektrogramm 998.

X

Xerogel 908.

Z

Zähigkeit von Emulsionen 502f.
— hydrophiler Sole 741f.
— hydrophober Sole 502f.
— und Koagulationsgeschwindigkeit 602f.
Zelloidin, seine Doppelbrechung 995.
Zellteilung u. Grenzflächenspannung 122f.
Zellulose, Adsorption durch sie 288f.
— ihre Doppelbrechung 995.
— ihr kristallinischer Bau 998.
— ihr Röntgenspektrogramm 998.
Zellulosehydrosole 877f.
Zeolithe 280, 290f.
Zerreißfestigkeit von Flüssigkeiten 14.
Zerstäuber zum Erzeugen von Nebeln 1069.
Zerstäubungsverfahren zur Herstellung lyophober Sole 689, 699f.
— zur Herstellung v. Metallsolen 699f.
Zinnsäure, ihre Isomerie 867.
— als Schutzkolloid 820.
Zinnsäurehydrosole 862f.
— ihre Leitfähigkeit 865.
Zirkonoxydhydrosole 869.
Zitrate als Peptisatoren 652f.

Namenverzeichnis.

A

Aarnio, Zeolithe, Permutite 290, Adsorption durch Torfmoos 293.

Abderhalden u. Fodor, Adsorption von Polypeptiden 881 f.; enzymatischer Zerfall von Polypeptiden 1053 f.

— *u. Guggenheim*, Inaktivieren der Enzymlösungen durch Schütteln 1049.

— s. auch *Fischer, E.*

Aberson, Adsorption in Lösungen 235.

Abney u. Festing, *Tyndall*-Phänomen 521.

Ageno u. Barzetti, Borsole 708.

Aitken, Hauchbilder 219.

Alexander, Kristallisationshemmung durch Gelatine 820.

Allmand, Löslichkeit kleiner Kristalle 209.

Almy, Doppelbrechung hydrophiler Sole 749.

Altschul, Opaleszenz beim kritischen Punkt 1074.

Amagat, Kompressibilität 60.

Amann, Jodsole 728.

Ambronn, Hans, Doppelbrechung von Gelen 994.

— *Herm.*, Doppelbrechung von Gelen 750, 993 f.. Adsorption durch Kieselsäuregel 945; Erhärten des Zementes 980; Stäbchendoppelbrechung 992 f.; doppelbrechende Metallteilchen in Gelen 1116 f.

— *Herm. u. Zsigmondy*, Doppelbrechende Metallteilchen in Gelen 1117 f.

Anderson, A., u. Bowen, Oberflächenkrümmung 24.

Anderson, J. S., Dampfdruck von Kieselsäuregelen 912 f.

Antonow, Messung der Grenzflächenspannung 117 f.; Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung 129; Grenzflächenspannung u. Oberflächenspannung 135 f.

Antropoff, v., Periodische Katalyse an Oberflächen 1039.

Appleyard u. Walker, Adsorption in Lösungen 232 f., 262; Adsorption u. chemisches Gleichgewicht 321 f.

Arendt, Adsorptionsgeschwindigkeit 229 f.

Ariß, Tyndallicht in lyophilen Solen 772; Gelatineglyzerosol 900; Quellbarkeit der Gelatine 920; Temperaturabhängigkeit der Quellung 942, 985; Formänderung quellender Schichten 958; Sol-Gel-Umwandlung 965 f.; Hysteresiserscheinungen bei der Quellung 975 f.

Arkel, van, P. G., Schwankungsgeschwindigkeit 486.

Arndt u. Schraube, Gasadsorption 150.

Arnold u. W. Sander, Kolloiddisperse Gebilde in der Metallurgie 1113.

Arrhenius, Adsorptionsformel 245; Diffusionsmessung 506; Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit 640 f., 839 f.; lyotrope Salzwirkung 792; Leitfähigkeit in Gelen 975; *Schütz*sche Regel bei Enzymvorgängen 1056; Strahlungsdruck 1086.

Ascoli, Elektrosmose in Ammoniak 375.

Aselmann, Balloelektrizität 387.

Astfalk u. Gutbier, Siliziumsole 708.

Aubert, Thermosmose 371.

Auger, Arsensole 708.
Austerweil, Adsorption durch Kautschuk 946.
Avenarius, Ausdehnungskoeffizient 43.
Avery, Goldchlorid an Kohle 308.

B

Bachmann, Berlinerblausole 714; Bau der Gele 907f.; Dampfdruck nichtelastischer Gele 912f.; Umwandlung quellbarer Gele in nichtquellbare 924; Gelbildung unter dem Ultramikroskop 969.
— s. auch *Zsigmondy*.
Backman u. Runnström, Wachstumsgeschwindigkeit 1037.
Bär u. Luchsinger, Ladung des Elektrons 1080.
Baerwald, Gasadsorption u. Oberflächengröße 177.
Baker, Ch. B., Oxydation der Kohle durch Sauerstoff 192.
Bakker, Kapillaritätstheorie 16, 85; Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung 42; Thermodynamik u. Oberflächenspannung 55; Radius der Wirkungssphäre 422f.; Dicke von Seifenwasserlamellen 427.
Baly u. Donnan, Oberflächenspannung verflüssigter Gase 35f.; *Eötvös*sche Regel 45.
Bancelin, Absolutwert der adsorbierten Menge 316f.; Zähigkeit von Emulsionen 502f.
Bancroft, Entstehung von Solen 631; Koagulation entgegengesetzt geladener Sole 660; Emulsionen 830f.; Schutzkolloide u. Katalyse durch Metallsole 824; *Schroeder*sches Paradoxon 925.
Barger, Mikroskopische Molargewichtsbestimmung 901.
— *u. Ewins*, Mikroskopische Molargewichtsbestimmung 901.
— *u. Mitarbeiter*, Adsorption von Jod 254f., 319; Adsorption an Kristallen 464; Sole organischer Stoffe 724.
Barnett, Oberflächenspannung u. Polarisation 411f.
— *u. Merritt*, Oberflächenspannung u. Polarisation 411f.
Bartell, Abnorme Osmosen 364; halbdurchlässige Membranen 1028.
Barus, Elastische Eigenschaften der Gele 986f.; Beugungsringe in Nebeln 1075.
Bashforth u. J. C. Adams, Oberflächenkrümmung 24.
Battelli u. L. Stern, Sensibilisierung bei physiologischen Vorgängen 646.
Baudouin, Elektrosmose in Methylalkohol 374f.
Bauer, E. u. Moulin, Tyndallicht des Himmels 1072.
Baumann, Anton, u. Gully, Adsorption durch Torfmoos 293f.
Baur, Phasengrenzkräfte 376f.; Unsymmetrie der Geschwindigkeiten beim Gleichgewicht 462; Reaktionsfähigkeit von Silbersolen 671; Photochloridsole 698, 1111.
Baur u. Kronmann, Phasengrenzkräfte 376f.
Bayer, Abscheidung von Tonerdehydrat 602.
Bayliss, Anomale Adsorption 246; Adsorptionsverbindungen 320; osmotische Membrangleichgewichte 763; Molargewicht von Kongorot 766f.; Temperaturabhängigkeit der Reaktionen hochmolekularer Stoffe 840.
Beans u. Eastlack, Oxydgehalt von Platinmicellen 513.
Bechhold, Porenweite von Filtern 517; Ultrafiltration 517f.; Größe der Kolloidteilchen 545; Adsorption von Bakterien 663; Koagulation von Bakterienemulsionen 833f.; *Liesegang*sche Schichtungen 1011f. Desinfektion 1047.
Bechhold u. Ziegler, Harnsäuresole 871: Diffusion in Gelen 1002f.
Becker, A., Balloelektrizität 384.
— *F.*, Kunstseide 877.

Becquerel, Becquerel-Phänomen 370f.
Beijerinck, Emulsionen 830.
Bekier, Keimbildungsgeschwindigkeit 438.
Bell u. F. K. Cameron, Flüssigkeitsaufstieg in Kapillaren 115; Flüssigkeitsaufstieg in Gelen 955f.
Bellucci u. Parravano, Bleidioxydsole 512, 869.
Bemmelen, van, Adsorption starker Elektrolyte 272f.; Dampfdruck nichtelastischer Gele 912f.
— *u. Klobbie*, Adsorption starker Elektrolyte 272.
Bender, Koagulation durch Elektrolytgemische 634.
Benedicks, Zerstäubungsverfahren für Metallsole 702f.; Troostit 1113.
Bennett u. Mitchell, Oberflächenenergie 49, 54; Stöchiometrie der Oberflächenspannung 56f.
*Benson, Frl., Gibbs*sches Adsorptionsgesetz 101.
Berczeller, Oberflächenspannung von Lösungen mehrerer Stoffe 99f.; Cholesterinsole 724; Oberflächenspannung lyophiler Sole 733f.; Adsorption an Micellen hydrophiler Sole 739; Oberflächenspannung von Eiweißsolen 785; negative Adsorption 946.
— *u. Csáki*, Kapillaraktive u. inaktive Lösungen 84; Adsorbierbarkeit u. Löslichkeit 268.
Berényi, Theorie der Gasadsorption 165f.
Berggren, Oberflächenspannung fester Stoffe 139f., 207f.
Bergholm u. Björnståhl, Gestalt der Kolloidteilchen 557; Strömungsdoppelbrechung 560.
Bergter, Adsorptionsgeschwindigkeit bei Gasen 148f.; Adsorption in Gasgemischen 185; Gasadsorption 193.
Berl, Kinetik der Kontaktschwefelsäure 202.
Bermann, s. *Windisch*.
Bernstein, Elektrokapillare Bewegung von Tropfen 413; Quellung u. Formveränderung 934.
Berry, Adsorption von Uran X_1 300.
*Berthelot, D., van der Waals*sche Konstanten 173.
— *M.*, Zerreißfestigkeit von Flüssigkeiten 14.
— *u. Guntz*, Salzsäurebildung an Kohle 193.
Berzelius, Verglühen feiner Pulver 1090.
Bessel, Flotationsverfahren 217.
Bethe, Theorie der Erregungsvorgänge 364; Eindringen von Farbstoffen in Zellen 1032.
— *u. Toropoff*, Umladung von Membranen 356; elektrosmotische Konzentrationsänderungen 359f.; elektrosmotische Polarisation 369; Elektrostenolyse 370.
Betts, Kolloideinfluß bei der elektrolytischen Metallabscheidung 1020f.
Beutell u. Blaschke, Zeolithe 291.
Beutner, Membranpotentiale 368; Phasengrenzkräfte 375f.
— s. auch *J. Loeb*.
Biach, Periodische Veränderungen in den homologen Reihen 887.
Bidone, Schwingende Strahlen 18.
Billiter, Strömungspotentiale 335; Ströme durch fallende Teilchen 336; Nullpunkt des Potentials 341, 346; dissoziierte Doppelschicht 342; Koagulation entgegengesetzt geladener Sole 658; Metallsole 704.
Biltz, W., Haften von Pulvern an heißen Wänden 186; Adsorption an Lanthanazetat 258; Adsorption von arseniger Säure 258; Adsorption u. chemisches Gleichgewicht 322; osmotischer Druck hydrophober Sole 515; Trog für Ultramikroskop 531; Koagulation entgegengesetzt geladener Sole 657f.; Adsorption von Micellen 660f.; Koagulation durch den elektrische Strom 663f.; Lichtreaktionen in

Solen 672; Hydroxydsole 715; Vanadinpentoxydsol 717; Schwefelsole 728; Adsorption in hydrophilen Solen 738; Agglutininbindung 739; Toxin u. Antitoxin 739; Zähigkeit von Dextrinsolen 747; Dialyse von Farbstoffen 755f.; osmotische Membrangleichgewichte 763; Molargewicht von Dextrin 765f.,; Molargewicht von Gelatine 765; Löslichkeitsbeeinflussung 790; Schutzwirkung von Dextrinen 812; Denaturieren an Grenzflächen 842; Zirkonoxydsole 869; Chromhydroxydsole 870; Molybdän- und Wolframblausole 871; Abbau der Stärke 876; Farbstoffsole 894f.; Färbevorgänge 1040f.; Ultramarin 1107.

Biltz, W. u. Kröhnke, Abwässerreinigung 644f., 663.

— *u. Mitarbeiter,* Osmotischer Druck hydrophiler Sole 757f.

— *u. Steiner,* Anomale Adsorption 246; Agglutininbindung 739.

— *u. v. Vegesack,* Osmotischer Druck hydrophober Sole 515; Molargewicht von Kongorot 766f.; Membranhydrolyse 769f.

— s. auch *Gatin-Gružewska, Frau.*

Bing, Lösevermögen von Lezithinlösungen 902.

Bingham u. Durham, Zähigkeit von Suspensionen 503.

Bitter, Adsorptionswärme 181.

Bjerkén, v., Wärmeausdehnung der Gele 984f.; Elastizität der Gele 988; Doppelbrechung u. Dehnung von Gelen 995.

Bjerrum, Dissoziationstheorie 68.

— s. auch *Perrin.*

Blackadder, Zerfall der Ameisensäure an Rhodium 307.

Blake, Goldsole 695.

— s. auch *Whitney.*

Bleyer, Adsorption durch Berylliumhydroxyd 258.

Blix, Wärmeausdehnung der Muskeln 985.

Blondlot, Schwarzer Phosphor 1104.

Bobertag, Feist u. H. W. Fischer, Gefrieren hydrophober Sole 655.

Bock, Tyndallicht 1070; Beugungsringe in Nebeln 1075.

Bodenstein, Knallgaskatalyse 188, 202.

— *u. Dietz,* Kinetik der Lipasewirkung 1054f.

— *u. Fink,* Selenwasserstoffzerfall 191; Selenwasserstoffbildung 192; Kinetik der Kontaktschwefelsäure 197f.; Knallgaskatalyse 202.

— *u. Karo,* Oxydation des Schwefels durch Sauerstoff 191f.

— *u. Kranendieck,* Zerfall des NH_3 u. SO_3 203.

— *u. Ohlmer,* Oxydation des Kohlenoxyds 203.

— *u. A. Stock,* Antimonwasserstoffzerfall 188f.

Bodländer, Absetzen von Suspensionen 587.

Boedeker, Messung der Grenzflächenspannung 116.

Böhi, Molekularbewegung 480.

Bönicke, Oberflächenspannung u. Gasdruck 113.

Börjeson u. Svedberg, Zerstäubungsverfahren für Metallsole 702f.

Böttcher, M., Tongießen 828.

Bogojawlenski, Kristallisationsgeschwindigkeit 447.

— *u. Ssacharow,* Kristallisationsgeschwindigkeit 451.

Bohard u. E. Q. Adams, Kohle in Atemfiltern 207.

Bohr, Schwingende Strahlen 18f.; 70, Oberflächenspannung des Wassers 33; Kapillarwellen 34; Atommodell 51, 539.

Boltzmann, Zweiter Hauptsatz der Wärmelehre 490.

Bone u. Wheeler, Knallgaskatalyse 202.

Borelius, Phasengrenzkräfte 343f.

Born, Hydratation der Ionen 68, 80; Raumgittertheorie 144.

— *u. Courant, Eötvös*sche Regel 50.

Born u. O. Stern, Oberflächenspannung fester Stoffe 144f.
Bose, Anisotrope Flüssigkeiten 999.
Boselli, Fallgeschwindigkeit nichtkugeliger Teilchen 552.
Bottazzi, Oberflächenspannung lyophiler Sole 733.
— *u. Victorow*, Stärkesole 873.
Bottomley, Oberflächenspannung geschmolzener Salze 37; *Eötvös*sche Regel 45.
Bouchonnet, Austauschadsorption 283.
Bowden, Seifenlösungen 774.
Boyle, R. W., Adsorption von Emanationen 185.
Boys, Zusammenfließen von Flüssigkeitslamellen 389; Seifenblasen 1092f.; Farbe von Schaumlamellen 1098; Gleichgewichte zwischen Schaumblasen 1102; Vorschriften für schäumende Lösungen 1103; Glasblasen 1104.
Bragg, W. H., u. *W. L. Bragg*, Röntgenspektrogramme 453.
Brandt, Oberflächenenergie u. Verdampfungswärme 47.
Braun, Elektrostenolyse 369f.
Bredig, Abnorme Osmosen 369; Metallsole 503, 699f.; Platinsole 557; Gefrieren hydrophober Sole 655; Pilzwucherung in Goldsolen 696; amphotere Elektrolyte 784.
— *u. Fortner*, Katalyse durch Metallsole 673f.
— *u. Ikeda*, Altern von Solen 627; Katalyse durch Metallsole 673f.
— *u. A. Marck*, Gefrieren hydrophober Sole 656; Reaktionsfähigkeit von Braunsteinsolen 671; Katalyse durch Braunsteinsole 673f.; Braunsteinsole 717.
— *u. Mitarbeiter*, Periodische Katalyse an Oberflächen 1039.
— *u. Müller von Berneck*, Hitzebeständigkeit von Metallsolen 642; Katalyse durch Metallsole 673f.; Platinsole 704.
Bredig u. Reinders, Katalyse durch Metallsole 673f.
— *u. Sommer*, *Schardinger*sches Enzym 1053.
— *u. Teletow*, Katalyse durch Platinmohr 673f.
— *u. Weinmayr*, Dicke dünnster Quecksilberschichten 426.
Bridgman, Schwarzer Phosphor 1104.
Briggs, Peptisation u. Adsorption 829
— *u. Mitarbeiter*, Emulsionen 830.
Brillouin, Grenzflächenspannung u. Kristallgestalt 211.
Brossa, Katalyse durch Metallsole 673f.
— *u. Freundlich*, Peptisation durch Zitrate 652; Sensibilisierung durch hydrophile Sole 799f.
Brown, R., Molekularbewegung 5, 467f.
Brümmer, Oberflächenwellen 21; Oberflächenspannung von Salzlösungen 82.
Bruhns, Kristalle aus Kieselsäuresolen 862.
Bruner, Löslichkeit von Jod 263.
Bruni u. Pappadà, Gefrierpunktsmessungen an hydrophoben Solen 514; Gefrierpunktsmessungen an hydrophilen Solen 757.
Brunner, Reaktionsgeschwindigkeit an Grenzflächen 196f., 457, 674, 686.
Brussow, Adsorption von Goldsalzen 286.
Bubanović, Grenzflächenspannung von Lösungen 119f., 138.
Budgett, Zerreißfestigkeit von Flüssigkeiten 14.
Büchner, Begriff der dispersen Phase 494; Begriff der Einphasigkeit 906.
— *u. Kalff*, Entstehung von Solen 631.
— s. auch *Wolff, L. K.*
Bütschli, Bau der Gele 907f.; Umschlag des Kieselsäuregels 908; Umwandlung quellbarer Gele in nichtquellbare 924; Quellung u. Gastrulainvagination 935; Luftblasen in Gelen 1001; Spannungen in Gelen 1001.

Bunbury u. *H. E. Martin*, Seifenlösungen 775; Schlierenbildung in Seifenlösungen 843.
Bunsen, Nebelbildung in Salzschmelzen 903.
Burton, Kataphorese 331f., 349, 357, 374, 534; Temperaturabhängigkeit der Kataphorese 337; Kupfersole 536; Leitfähigkeit lyophober Sole 541; Metallsole 700f.; Metallsole in organischen Flüssigkeiten 727f.
— *u. Wiegand*, Zerfallen von Flüssigkeitsstrahlen 390.
Buxton u. ***Mitarbeiter***, Koagulation von Bakterienemulsionen 833f.
— *u. Teague*, Unregelmäßige Reihen 588f.; Eiweiß u. Farbstoffe 880; Koagulation von Farbstofflösungen 897f.
— s. auch *Teague*.

C

Cailletet, Mechanische Wirkung der Entquellung 935.
Calvert, Wasserstoffperoxyd als Säure 678.
Cameron, A. T., u. Oettinger, Strömungspotentiale 341f.
— *F. K.* s. *Bell*.
Cantoni, Molekularbewegung 467.
Cantor, Blasendruck 31, 34; Oberflächenspannung des Wassers 33; Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung 42; Thermodynamik u. Oberflächenspannung 55; Messung der Grenzflächenspannung 117; Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung 129; Adsorption von Dämpfen 221; Temperaturabhängigkeit der Elektrokapillarkurve 397.
Capelle, Oberflächenspannung des Schwefels 105.
Carey Lea, Silbersole 529, 647, 671f., 698; Photohaloide 1110f.
Carli, Adsorption von Micellen 660.
Cavazzi, Abbinden des Gipses 980.
Cederberg, Oberflächenspannung alkoholischer Salzlösungen 84.
Cenac, Tropfengewicht 31.
Chanoz, Stetigkeit von Grenzflächen 415f.
Chapman u. Porter, Oberflächenspannung fester Stoffe 142f.
Chappuis, Gasadsorption 145f.; Gasadsorption u. Oberflächengröße 177; Adsorptionswärme 181f.; Benetzungswärme 226.
Chiari, Quellung u. $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration 949f.
Chick, ***Frl.***, Peptisation von Globulinen 796f.
— *u. C. J. Martin*, Dichte lyophiler Sole 732; Aussalzen von Eieralbumin 788; Sole des denaturierten Eiweißes 836f.; Denaturieren des Eiweißes 839f.
Christensen, Reaktionsgeschwindigkeit bei Gasen und Flüssigkeiten 978.
Christiansen, Balloelektrizität 383f.; elektrokapillare Bewegung von Tropfen 412f.
Christoff, Oberflächenspannung u. Lösefähigkeit 60, 107f.; Einfluß der Gase auf die Oberflächenspannung 114.
Chrustschoff, v., Kristalle aus Kieselsäuresolen 862.
Clairault, Kapillarität 10.
Claude, Adsorption der Edelgase 163.
Clementi, Adsorption von Jod 255.
Coehn, Kataphoreseapparat 332, 774; Elektrostenolyse 369f.; elektrokinetischer Potentialsprung u. Dielektrizitätskonstante 372f.
— *u. Mozer*, Balloelektrizität 383f.
— *u. E. Neumann*, Überspannung 418.
— *u. Raydt*, Elektrokinetischer Potentialsprung u. Dielektrizitätskonstante 373f.
Cohen, Arsenwasserstoffzerfall 190f.
Cohnheim, Eiweißstoffe 879.
Cohnstaedt, Wasserhäute 225.

Colin, Verschiebungselastizität hydrophiler Sole 742.
Collander, Plasmolyse 1030.
Coppet, de, Keimbildungsgeschwindigkeit 435f.
Corbino, Majorana-Phänomen 561.
Corliss, Ausschütteln von Micellen 665.
Cornish, Frl., Dichte von Seifenlösungen 733.
Cornu, Mineralische Gele 979.
Costantin, Verschiebung bei der Molekularbewegung 479; Abstoßung zwischen Micellen 593.
Cotton u. Mouton, Kataphorese 333, 349; Ultramikroskop 533; *Majorana*-Phänomen 561f.
Cottrell, Cottrell-Verfahren 1085f.
Coudres, des, Benetzung 214.
Couette, Zähigkeitsmesser 504, 744.
Cremer, Glaselektrode 339.
Cross, Bevan u. Beadle, Viskoselösungen 877f.
Crum, Aluminiumhydroxydsole 534, 716.
Cruse, Temperaturabhängigkeit der Elektrosmose 336.
Cummings, Dampfdruckmessung 777.
*Cunningham, Stokes*sche Formel 1077f
Curie, Grenzflächenspannung u. Kristallgestalt 210.
Cybulski u. Dunin-Borkowski, Elektrosmotische Konzentrationsänderungen 359.
Czapek, Blasendruck 32; Oberflächenspannung kapillaraktiver Lösungen 84; *Traube*sche Regel bei biochemischen Vorgängen 1030; Lipoidtheorie der Plasmahaut 1030.

D

Dabrowski, Begriff der dispersen Phase 494; Diffusion von Eieralbumin 764, 794.
— s. auch *Perrin*.
Danneel, Beweglichkeiten von H'- und OH'-Ion 539.
Danyß, Danyß-Phänomen 740.
Darke, McBain u. Salmon, Micellengestalt in Seifengelen 997.
Davis, Adsorption in Lösungen 236.
Dauwe, Adsorption durch verschiedene Adsorbentien 252.
Debierne, Gasionen der Radioelemente 722.
Debus, Peptisierbarkeit des Schwefels 855.
Debye, Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung 51; *van der Waals*sche Anziehung 174.
— *u. Scherrer*, Röntgenspektrogramme 453f., 566f., 998f.
Décharme, Flüssigkeitsaufstieg in Kapillaren 114f.
Deiss, Braunsteinsole 717.
Deluc, Quellungsparadoxon 925.
Denham, Katalyse durch Metallsole 673f.; Katalyse durch Platinmohr 687; Hydrolyse von Metallsalzlösungen 719, 1021.
Devaux, Ölschichten auf Oberflächen 97; Austauschadsorption 294; Dicke von Ölhäuten 425f.; Häutchen auf Oberflächen 737.
Dewar, Oberflächenspannung verflüssigter Gase 36; Gasadsorption 145f.; Adsorptionswärme 181; Adsorption von Luft 193.
— s. auch *Moissan*.
Diesselhorst u. Freundlich, Gestalt der Kolloidteilchen 552f.; Strömungsdoppelbrechung 558f.; Spezifität der Bindung des Agglutinins 835; Fibrinsole 843; Anisotrop amorphfeste Stoffe 1000.
— *Freundlich u. Leonhardt*, Gestalt der Kolloidteilchen 553f.; Strömungsdoppelbrechung 558f.
Dietl, Sorption 231.
— s. auch *v. Georgievics*.
Dietrich s. *Windisch*.
Dietz, Kinetik der Lipasewirkung 1054f.
Dixon, Oxydation des Kohlenoxyds 192.
Doehle u. Rassow, Organisches Gel 982.

Doerinckel, Koagulationswärme 643, 862; Goldsole 689f.
Domke, Oberflächenspannung des Wassers 33; organischer Flüssigkeiten 38; von Glyzerinlösungen 77; von Alkalilösungen 83.
Donau, Goldsole 578, 695.
Donnan, Adsorption an der Grenzfläche flüssig-flüssig 124; negative Oberflächenspannung 138; Membrangleichgewichte 759f., 785; Membranpotentiale 770f.; Peptisation durch Seifenlösungen 825f., 886.
— *u. Barker*, Oberflächenspannung kapillaraktiver Lösungen 86; *Gibbs*sches Adsorptionsgesetz 101f.; Absolutwert der adsorbierten Menge 317.
— *u. Green*, Membranpotentiale 771.
— *u. Harris*, Molargewicht von Kongorot 766f.; Membranhydrolyse 769f.
— *u. Mitarbeiter*, Membrangleichgewichte 763f.
— *u. Potts*, Seifenähnliche Eigenschaften u. Molargewicht fettsaurer Salze 886f.
— *u. J. S. White*, Seifenlösungen 780.
— s. auch *Baly*.
Dorn, Ströme durch fallende Teilchen 336.
Dorsey, Oberflächenwellen 21, 34; Oberflächenspannung von Wasser 33; von Salzlösungen 81.
Dreaper, *Liesegang*sche Schichtungen 1016.
Dreyer, F., Kristallisationsgeschwindigkeit 450f.
— *G., u. Douglas*, Adsorptionsgeschwindigkeit 230; anomale Adsorption 246; Agglutininbindung 739.
Drucker, Steighöhenmessung 27; Dissoziationstheorie 68; Oberflächenspannung von Lösungen 74f.; Gasadsorption u. innere Reibung 186; Oberflächenspannung von Chloressigsäurelösungen 267.
Drucker u. Ullmann, Adsorption von Dämpfen 225.
Drude, Schwarze Schaumlamellen 1098.
Dubrisay, Grenzflächenspannung kapillaraktiver Lösungen 122.
Duclaux, E., Oberflächenspannung von Lösungen 74, 84.
— *J.*, Begriff der Micelle 507; Adsorption an Micellen 510; aktive Elektrolyte in Solen 511; Gefrierpunktsmessungen an hydrophoben Solen 514; osmotischer Druck hydrophober Sole 515; Leitfähigkeit von Solen 541; Austauschadsorption an Micellen 586; Theorie der Koagulation 620f.; Hydrolyse von Metallsalzlösungen 719; osmotischer Druck von Hydroxydsolen 759, 771.
— *u. Frau Wollmann*, Osmotischer Druck lyophiler Solen 759.
Duin, van, Adsorption in Lösungen 234f., 264; hydrophobe Sole u. Nichtelektrolyte 639.
— s. auch *Kruyt*.
Dumanski, Dichte hydrophober Sole 499; Gefrierpunktsmessungen an Eisenhydroxydsolen 514; Molybdän- u. Wolframblausole 871; negative Adsorption 946; Leitfähigkeit in salzhaltigen Gelen 951; Adsorption in Gelen 1004.
— *Zabolinski u. Ewsejew*, Dichte hydrophober Sole 499.
Dupré, Oberflächenspannung von Seifenlösungen 734.
Durant, Diffusion in Gelen 1002.
Dutoit u. Friderich, Oberflächenspannung organischer Flüssigkeiten 38; *Eötvös*sche Regel 46.
— *u. Mojoiu*, *Eötvös*sche Regel 44f.
Dutrochet, Abnorme Osmosen 364f., 961.

E

Ebeling, Schwingende Tropfen 20; Oberflächenspannung von Zuckerlösungen 77, 110.

Ebler u. Fellner, Adsorption von Radioelementen 302; Kieselsäuresole 859.
Ebner, v., Doppelbrechung von Gelen 750, 993.
Eckmann, Gasionen der Radioelemente 722.
Eder, Farbenwiedergabe durch Photochloride 1113.
Ehrenberg, P., Kolloide in der Ackerkrume 979.
— *Frl. E. Hahn u. Nolte*, Schichtenbildung 614.
— *u. K. Schultze*, Waschwirkung der Seifen 827.
— *R.*, Quellung in Lösungen 948.
Ehrenfest, Grenzflächenspannung u. Kristallgestalt 211.
Ehrenhaft, Farbe von Metallsolen 523; Farbe von Metallsubmikronen 1076; Ladung des Elektrons 1079f.; Photophorese 1086.
Einstein, Molekularbewegung 5, 469f.; spezifische Wärme der Oberfläche 49; Thermodynamik u. Oberflächenspannung 55; Stöchiometrie der Oberflächenspannung 56f.; Oberflächenspannung u. Kompressibilität 60; Radius der Wirkungssphäre 420f.; Sedimentationsgleichgewicht in Emulsionen 470; Diffusion und Molekularbewegung 476f.; *Brown*sche Rotationsbewegung 480f.; Dauer der geradlinigen Bahn bei der Molekularbewegung 487f.; Zähigkeit von Suspensionen 502f., 603; Opaleszenz beim kritischen Punkt 1074f.
Eisenberg u. Volk, Agglutininbindung 739.
Elissafoff, v., Zerfall des Wasserstoffperoxyds am Glas 306, 315; Elektrosmose 327f., 351f.
— s. auch *Freundlich*.
Ellenberger s. *Schenck*.
Ellis, Kataphorese 332f., Koagulation u. Teilchenladung 573f.; Koagulation entgegengesetzt geladener Sole 658; Ölemulsionen 723.
Elmore, Flotationsverfahren 217.
Emslander, F. u. H. Freundlich, Adsorptionsgesetz 66.
— *R.*, Gefrieren hydrophober Solen 656.
Endell, Sinterung 144; Kolloide im Ton 828; *Liesegang*sche Schichtungen 1016; Bimssteinbildung 1104.
— *u. R. Rieke*, Verglühen feiner Pulver 1090.
Engelmann, Quellungstheorie der Muskelkontraktion 934.
Eötvös, Oberflächenkrümmung 24; *Eötvös*sche Regel 43f.
Ernst, Katalyse durch Metallsole 687.
Estrup, Adsorption in Elektrolytgemischen 278.
Ettenreich, v., Molekularbewegung 480.
Eucken, Theorie der Gasadsorption 165f.; Wärmeleitung amorph-fester Stoffe 453.
Euler, v., Diffusionsgesetz 753.
— *u. Mitarbeiter*, Diffusion des Invertins 1048.
— *u. Svanberg*, Vergiftung von Enzymvorgängen 1059.
Evans, Adsorption starker Elektrolyte 273.
Eve, Balloelektrizität 385.
Ewan, Aldehydoxydation 195.
Exner, Molekularbewegung. 472.

F

Fåhraeus, Senkungsgeschwindigkeit von Blutkörperchen 807.
Fajans u. v. Beckerath, Adsorptionsfähigkeit von Micellen und ihre Ladung 586.
— *u. Beer*, Adsorption von Radioelementen 299.
— *u. F. Richter*, Adsorption von Radioelementen 299.
Fanto u. Stritar, Emulsionen 830.
Faraday, Goldsole 1, 694; Oberflächenwellen 21; Metallnebelbildung in Salzschmelzen 903; metallhaltige Gele 1114.

Farrow, Zähigkeit von Seifenlösungen 785.
Faust u. Tammann, Relaxationszeit 989.
Favre, Adsorptionswärme 181.
Fawcett, Leitfähigkeit dünner Metallschichten 1090.
Feilmann, Schutzwirkung des Kaseïns 818.
Ferguson, Blasendruck 32; Einfluß der Gase auf die Oberflächenspannung 114.
Fernau u. Pauli, Koagulationsgeschwindigkeit 571; Koagulationsschwindigkeit und Zähigkeit 603; Vergröberung von Kolloidteilchen 622; Koagulation durch die Strahlen radioaktiver Stoffe 668f.; Bedingungen für die Gelbildung 963f.
Feustel, Blasendruck 31; Oberflächenspannung unterkühlter Flüssigkeiten 39; Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung 39f.
Fichter, Kapillaranalyse hydrophober Sole 664f.
Findlay u. Creighton, Lösefähigkeit von Suspensionen 501.
— *u. Mitarbeiter*, Lösefähigkeit hydrophober Sole 500f.; Lösefähigkeit hydrophiler Sole 741.
Fink, Dicke der Adsorptionsschicht 429.
— s. auch *Bodenstein*.
Firth, Gasadsorption durch amorphe Stoffe 178; Palladiumwasserstoff 205.
Fischer, A., Färben von Zellbestandteilen 1043f.
— *E.*, Polypeptide 881f.; Biuretreaktion 883; Bau hochmolekularer Stoffe 999; Spezifität der Enzyme 1050.
— *u. Abderhalden*, Enzymatische Spaltung der Polypeptide 883.
— *H.*, Adsorptionsgeschwindigkeit 230; Adsorption an Kohle 295f.
— *H. W.*, Gefrieren hydrophiler Sole 798.
Fischer, A. u. Bobertag, Gefrieren hydrophiler Sole 798.
— *u. Herz*, Chromhydroxydsol 870.
— s. auch *Bobertag*.
— *K. F.*, Dicke von Ölhäuten 425.
— *M. H.*, Quellen und Peptisieren 948; Quellung u. Wasseraufnahme des Protoplasmas 952f.; Quellung u. Ödeme 953.
— *u. Coffman*, Quellen u. Peptisieren 948.
— *u. Frl. Hooker*, Emulsionen 830.
— u. *Mitarbeiter*, Quellung in Lösungen 948f.
Fitting, Plasmolyse 1030.
Flade, Gel von malonsaurem Baryum 997.
Flemming, Kieselsäuresole 861.
Fletcher, Ladung des Elektrons 1081.
Flury, Tellursole 708.
— s. auch *Gutbier*.
Flusin, Quellbarkeit von Gelen 921; Quellungsgeschwindigkeit 957f.; Quellungsgeschwindigkeit u. Osmose 959f.; abnorme Osmosen 961f.
Fodor s. *Abderhalden*.
Foerster, Deckschichten auf Elektroden 417; Überspannung 418; Kolloideinfluß bei der elektrolytischen Metallabscheidung 1020.
Foley, Adhäsionsplattenmethode 29.
Fontana, Gasadsorption 145.
Forch, Oberflächenspannung des Wassers 33f.; Blasendruck 34; Oberflächenspannung von Lösungen 74, 82, 89f.
Fortuyn, Drooglever, Adsorption von Farbstoffen 1044.
Fox, Färbevorgänge 1042.
Fraas, Elastizitätmodul von Gelen 989f.
Francis, Bestimmung der OH'-Ionenkonzentration 776.
Franck, James u. Hertz, Ionisierungsspannung 166.
Frank, Josef, Dichte lyophiler Sole 732.

Frank, O., Elastische Eigenschaften des Kautschuks 986.
Frankland, Trockne Nebel 1083.
Franz, R., Zinnsäuresole 865f.
Freundlich, Adsorption in Lösungen 232f., 260f.; anomale Adsorption 246; Adsorption starker Elektrolyte 272f.; Temperaturabhängigkeit der Adsorption 302f.; abnorme Osmosen 365; Kristallisationsgeschwindigkeit 448f.; Schwankungsgeschwindigkeit u. Mutation 491; Koagulation u. Adsorption 575f.; Koagulationswerte 576f., Wertigkeit des Berylliums 584; unregelmäßige Reihen 590; Koagulationsgeschwindigkeit u. Koagulatorkonzentration 607f; Schwellenwert bei der Koagulation 611; Zeitliche Einflüsse bei der Koagulation 628f.; hydrophobe Sole u. Nichtelektrolyte 636; Peptisation durch Pikrate 653; Reaktionsfähigkeit von Eisenhydroxydsolen 671.
— *u. Bjercke*, Adsorption in Lösungen 236; Oxydation der Oxalsäure an Kohle 309; Oxydation des Phenylthioharnstoffs an Kohle 311f.; *Schütz*sche Regel bei Enzymvorgängen 1056.
— *u. v. Elissafoff*, Zweiwertigkeit des Radiums 354; Koagulationswerte 576.
— *u. J. Fischer*, Kolloideinfluß bei der elektrolytischen Metallabscheidung 1021.
— *u. Gann*, Emulsionen 830f.; Emulsionen des Walrats 901f.; Durchdringen von Farbstoffen durch Membranen 1033.
— *u. Hase*, Adsorption durch kolloiden Schwefel 253; Adsorptionsrückgang 622f.
— *u. Ishizaka*, Koagulationsgeschwindigkeit 571.
— *u. Kaempfer*, Adsorption von Elektrolyten 287; Adsorption von Uran X_1 300f.
Freundlich u. Leonhardt, Oberflächenspannung hydrophober Solen 500; Koagulation u. Lyotropie 585; Koagulation bei Solen mit nichtkugeligen Teilchen 619f.; Peptisieren koagulierter Flocken 648f.; Molybdänpentoxydsol 717.
— *u. Loening*, Sensibilisierung durch hydrophile Sole 802f.; Schutzwirkung von Saponin 810.
— *u. Losev*, Adsorption von Farbstoffen 273f.
— *u. Mäkelt*, Ströme durch fallende Teilchen 336.
— *u. Masius*, Adsorption in Lösungen mehrerer Stoffe 269f.
— *u. Nathansohn*, Wechselwirkung gleichgeladener Micellen 656f.; Koagulation durch Licht 669f.; Reaktionsfähigkeit von Solen 672; Arsentrisulfidsole 711f.
— *u. W. Neumann*, Austauschadsorption 276f.; 586; aktive Elektrolyte in Sulfidsolen 512, 535; Dialyse von Farbstoffen 755; Oberflächenspannung von Farbstofflösungen 768, 895.
— *u. Novikow*, Metallblätter auf Oberflächen 1025.
— *u. Pape*, Koagulation durch Elektrolytgemische 635.
— *u. Poser*, Adsorption in Lösungen mehrerer Stoffe 269f.; Austauschadsorption 283; Adsorption von Micellen 660f.; Methylgrün 1044.
— *u. E. Posnjak*, Adsorption in Lösungen 261f.; Kristallisationsgeschwindigkeit 450; Quellungsdruck u. Dampfdruck 930f.; Quellungsdruck u. osmotischer Druck 932f.
— *u. Reitstötter*, Hemmung einer Reaktion durch Sole 687.
— *u. Rona*, Strömungspotentiale 335f., 351f.; Elektrokinetischer Potentialsprung 340f.; Sensibilisierung durch Nichtelektrolyte 636f.

Freundlich u. Schucht, Koagulation u. Adsorption 580f.; Wertigkeit der seltenen Erdmetalle 584; Adsorptionsrückgang 622f.; Altern von Solen 627; Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsrückganges 641; Quecksilbersulfidsole 712f.; *Liesegang*sche Schichtungen 1013.
— *u. Seal*, Oberflächenspannung von Rhodanidlösungen 79; Sol-Gel-Umwandlung 972.
— *u. Frl. Wreschner*, Verschiebung der Elektrokapillarkurve 404.
— s. auch *Brossa*, *Diesselhorst* u. *Emslander*, *F.*
Friedel, C. u. Ladenburg, Oxydation des Siliziumwasserstoffs 196.
— *G.*, Zeolithe 292.
Friedemann, U. u. Neisser, Unregelmäßige Reihen 588f.
— *u. Frl. Schönfeld*, Verhalten der Amöben 216.
— s. auch *Neisser*.
Friedländer, J., Organosole des Mastix 902; Opaleszenz beim kritischen Punkt von Flüssigkeitsgemischen 1075.
— *u. Tammann*, Kristallisationsgeschwindigkeit 445f.
*Fühner, Traube*sche Regel bei biochemischen Vorgängen 1031; Methylgrün 1043f.
— *u. Neubauer, Traube*sche Regel bei biochemischen Vorgängen 1030.
Fürth, O. v., Muskelkontraktion 934.
— *u. Bubanović*, Diffusion in Gelen 1002f.
— *R.*, Molekularbewegung 480; Farbe von Metallsubmikronen 1076.

G

Gaede, Gashäute 204.
Galecki, Wertigkeit des Berylliums 584; Koagulationskeime 604; Koagulation durch Röntgenstrahlen 667; Goldsole 696; Hydroxydtrennung 716.
Galecki u. Kastorskij, Koagulation entgegengesetzt geladener Sole 659.
Galeotti, Löslichkeit des Eiweißes 788; unregelmäßige Reihen bei Eiweißsolen 808.
*Galitzin, van der Waals*sche Konstanten 173.
Gallenkamp, Adhäsionsplattenmethode 29.
*Galton, Galton*sches Brett 474f.
Gann, Zähigkeit von Solen 502, 748; Koagulationsgeschwindigkeit 571, 597f.; Koagulationswerte 577f., 582f.; Koagulation u. Adsorption 580f.; Koagulationsgeschwindigkeit u. Micellenkonzentration 617f.; Altern von Solen 627; Hemmung einer Reaktion durch Sole 687; Aluminiumhydroxydsole 716; Koagulation durch hydrophile Sole 802.
Gann s. auch *Freundlich*.
Gans, Rich., Farbe von Metallsolen 526f.; Tyndallicht nichtkugeliger Teilchen 1110.
— *Rob.*, Permutite 280, 290.
Garbowski, Silbersole 697; Sole der Platinmetalle 699.
Garnett, Maxwell, Farbe von Metallsolen 523f.; Färben metallhaltiger Gläser durch Radiumstrahlen 1106f.; Farbe von Metallsubmikronen 1119f.
Garrett, Zähigkeit hydrophiler Sole 741f.; Zähigkeit von Kieselsäuresolen 860.
Gatin-Gružewska, Frau, Sensibilisierung durch hydrophile Sole 804; Amylose u. Amylopektin 875.
— *u. W. Biltz*, Trog zum Ultramikroskop 531.
Gattermann, Bewegung fester Teilchen auf Oberflächen 96.
Gaudechon, Benetzungswärme 226f.
Gebhardt, Muster auf Falterflügeln 1017.
Geddes, Gasadsorption 159.

Geffcken, Kompressibilität u. Lösefähigkeit 60; Oberflächenspannung u. Kompressibilität 107; Gehalt hydrophober Sole 498; Lösefähigkeit hydrophober Sole 500; Hitzebeständigkeit von Eisenhydroxydsolen 642; Löslichkeitsbeeinflussung 790.
Gengou, Peptisation durch Zitrate 652f.
Georgievics, v., Adsorption in Lösungen 232; Austauschadsorption 275, 281; Adsorption u. Lösungsgleichgewicht 324.
— *u. Dietl*, Sorption 231.
— *u. Pollak*, Sorption durch Wolle 284.
Gergens, Moosachate 1038.
Gerike, Dampfdruck von Gelatinesolen 757.
Gernez, Kristallisationsgeschwindigkeit 444f.; schwarzer Phosphor 1104f.
*Getman, Eötvös*sche Regel 43.
Ghosh, Dissoziationstheorie 68.
Gibbs, Adsorptionsgesetz 66, 101f., 110f., 154f., 228, 433, 734f., 953; Oberflächenspannung von Lösungen 73; Grenzflächenspannung u. Kristallgestalt 210f.; Schaumbildung 1091f.; schwarze Schaumlamellen 1099f.
Giesen, Adsorptionsgeschwindigkeit bei Gasen 148.
Gilbert, Adsorptionsverbindung 320.
Girard, Abnorme Osmosen 364.
Girtler, Oberflächenkrümmung u. Verdampfungswärme 63; Oberflächenspannung fester Stoffe u. Schmelzwärme 141.
Giurgea, Becquerel-Phänomen 371.
Glatzel, Flotationsverfahren 217.
Godlewski, Sole radioaktiver Stoffe 720f.
Goethe, Kieselsäuregallerten 1; Urphänomen der Farbenlehre 522.
Goldschmidt, F., Waschwirkung der Seifenlösungen 826.
— *R.*, Muster auf Falterflügeln 1018.
Goodwin, Langsame Hydrolyse 626f.
Goppelsroeder, Kapillaranalyse 289f.
Gordon, M. A., Kapillaranalyse 289.
Gore, Adsorptionswärme in Lösungen 305.
Gortner, Goldzahl 817.
Gossart, Tropfen auf Oberflächen 138f.
Gouy, Diffuse Doppelschicht 342f.; Elektrokapillarität 392f.; Polarisation u. Elektrodenbewegung 414; Molekularbewegung 467.
Grabowsky, Oberflächenspannung von Salzlösungen 82.
Gradenwitz, Große Tropfen 25; Steighöhenmessung 28; Oberflächenspannung geschmolzener Metalle 35f.
Graeser, Oxydgehalt von Platinmicellen 513.
Graetz, Elektrokapillarität 391.
Graham, E. A. u. *Frl. H. T. Graham*, Diffusion in Gelen 1004.
— *Th.*, Begriff des Kolloids 1, 2; Adsorptionskohle 180, 296; Zersetzung von Metallsalzen an Kohle 308; abnorme Osmosen 364f., 961; Dialyse 494, 515f.; Ferrozyanatsole 714; Eisenhydroxydsole 715; osmotischer Druck hydrophiler Sole 757; Kieselsäuresole 858f.; Zinnsäuresole 862f.; Titansäuresole 869; Molybdän- u. Wolframsäuresole 870; Organosole der Kieselsäure 899f.; Diffusion in Gelen 1002f.
— *u. A. W. Hofmann*, Adsorption von Strychnin 261.
Grandjean, Zeolithe 292.
Grimaux, Kieselsäuresole 858; Dialyse von Zellulosesolen 877; Sole eiweißähnlicher Stoffe 882.
Grimm, Leitfähigkeit dünner Metallschichten 1090.
Gróh, Schutzwirkung u. Hemmung der Platinkatalyse durch Kolloide 812.
Groschuff, Emulsionen 830.
— s. auch *Mylius*.

Gross, R. u. Blassmann, Wolframfäden 708.
— *u. Volmer*, Keimwirkung u. Kristallisation 436.
Groth, Anisotrop amorph-feste Stoffe 999.
Grotrian, Zähigkeitsmessung 741.
Grüss, Kapillaranalyse 289.
Grumbach, Strömungspotentiale 358f., 380.
Grunmach, Oberflächenwellen 21; Steighöhenmessung 26; Oberflächenspannung des Wassers 33; Oberflächenspannung von verflüssigten Gasen 35f.; von geschmolzenen Metallen 37.
Guareschi, Selmi als Kolloidchemiker 1.
Günther, Photochloride 1111.
Guerrini, Löslichkeit des Eiweißes 788.
Gürtler, Rekristallisation 144; Entglasungswärme 452.
Guichard, Adsorption von Jod 257.
Gully, Adsorption durch Torfmoos 293.
— s. auch *Baumann, Anton.*
Gurwitsch, Anomale Adsorption 247.
Gustafson, Adsorption in Lösungen 235, 245, 248, 261.
Gutbier, Gefrieren hydrophober Sole 655; Goldsole 694f.; Silbersole 697f.; Metallsole 699; Borsole 708; Selensole 708; Tellursole 708.
— *u. Engeroff*, Selensole 708.
— *u. Flury*, Gefrieren hydrophober Sole 655f.
— s. auch *Astfalk.*
Guye u. *Frl. Homfray, Eötvös*sche Regel 46.
— u. *Moles*, Wasserhäute 225.
— *u. Perrot*, Tropfengewicht 30.
— s. auch *Renard.*
Gyemant, Elektrokinetischer Potentialsprung u. Phasengrenzkraft 344, 377; Ladung des Baryumsulfats 662.

H

Haas-Lorentz, de, Molekularbewegung 474.
Haber, Adsorption als Valenzwirkung 165, 318; Verteilungsgleichgewicht der Ionen 347, 376; Platinoxyde bei der Katalyse durch Platinsole 674; Metallsole 704; Gleichgewicht bei Gegenwart von Enzymen 1055.
— *u. Klemensiewicz*, Glaselektrode 339f.
— *u. van Oordt*, Berylliumhydroxyd 457.
Hadding, Röntgenrohr 456.
Hagen, E. u. Rubens, Brechungskoeffizienten von Metallen 523.
— *W.*, Suszeptibilität von Eisenoxyd 543.
Hagenbach, Schwingende Strahlen 19.
Hahn, Fr. V. v., Farbänderung von Solen 570, 713.
— *O.*, Adsorption von Radioelementen 302.
— *u. Gille*, Tantalsäuresole 716.
Halban, v., Temperaturabhängigkeit monomolekularer Reaktionen 840.
Hall, Adhäsionsplattenmethode 29; Oberflächenspannung des Wassers 33.
Halle u. Pribram, Goldsole 695.
*Hallenberg, Traube*sche Regel bei physiologischen Vorgängen 1031.
Haller, R., Adsorptionsverbindungen 321; Farbstoffsole 724; Kongorubin 896; Organosole von Farbstoffen 902; Farbstoffgele 982; Färben von Baumwolle 1039f.; Tannin 1045f.
— *u. Nowak*, Färben von Baumwolle 1039f.
Hamburger, L., Ausscheidung aus Nebeln u. Rauchen 1088f.; Leitfähigkeit dünner Metallschichten 1090.
— *Frl. T.*, Abnorme Osmosen 364.
Handovsky, Elektrolytwirkungen bei Lezithinsolen 891.
— s. auch *Pauli.*

Hantzsch, Kongoblaulösungen 767; Kolloidzustand der Indikatoren 897.
— *u. Caldwell*, Beweglichkeiten von H'- u. OH'-Ion 539.
— *u. G. Osswald*, Leitfähigkeit von Farbstofflösungen 894; Methylgrün 1044.
Hardy, Ausbreitung von Flüssigkeiten 132; Beständigkeit von Solen u. Teilchenladung 504; Koagulation u. Teilchenladung 573; Sensibilisierung hydrophiler Sole 646; Globulinmicellen 780; Peptisation von Globulin 796f.; Sol von denaturiertem Eiweiß 835f.; Denaturieren des Eiweißes 839f.; organisches Gel 982.
Hargreaves, Entflammung von Kohle 192.
Harkins, Messung der Grenzflächenspannung 117f.; Feinbau von Oberflächenschichten 431f.
— *u. F. E. Brown*, Steighöhenmessung 27; Tropfengewicht 31; Oberflächenspannung des Wassers 33.
— *G. L. Clark u. L. E. Roberts*, Feinbau von Oberflächenschichten 94f.
— *E. C. Davis u. G. L. Clark*, Feinbau von Oberflächenschichten 94f.
— *u. Humphery*, Tropfengewicht 31; *Traube*sche Regel 120.
— *u. H. H. King*, Feinbau von Oberflächenschichten 94f.
Harris, Austauschadsorption 294.
Harrison, Adsorption von Jod 255, 877.
Hartl, Goldsole 697.
Hartley, Molekularbewegung 467.
Hartmann, Keimbildung 439.
Hartwagner, Goldsole 695.
Hasselblatt, Kristallisationsgeschwindigkeit 451.
Hatschek, Zähigkeit hydrophiler Sole 742f.; Organisches Gel 982; Luftblasen in Gelen 1001; Kristalle in Gelen 1006f.; *Liesegang*sche Schichtungen 1011f.; Kennzeichnung von Gelen durch *Liesegang*sche Schichtungen 1122.
Hatschek u. A. L. Simon, Kristalle in Gelen 1006f.
Hauser u. Lewite, Nb_2O_5- u. Ta_2O_5-Sole 717.
Hausmann, *Liesegang*sche Schichtungen 1009f.
Hawksbee, Kapillarität 10.
Hedin, Adsorption der Enzyme 1048f., 1060.
Heidenhain, Eiweiß u. Farbstoffe 880; Färben von Zellbestandteilen 1043f.
Heimbrodt, Diffusionsmessung 756.
Heinz, Oberflächenspannung lyophober Sole 733; Schutzwirkung von Zinnsäure 812; Zinnsäuresole 863f.
Hekma, Fibrinsole 843.
Helmholtz, H. v., Oberflächenkrümmung 24; Elektrosmose 327f.; Strömungspotentiale 335; Glas als Elektrolyt 339; Nullpunkt des Potentials 341, 346, 406f.; Elektrokapillarität 392f.; Tropfelektrode 408f.
— *R. v.*, Oberflächenkrümmung u. Dampfdruck 61f.; Dampfstrahlphänomen 1062f.
— *u. Richarz*, Dampfstrahlphänomen 1062f.
Hempel u. Vater, Gasadsorption 179; Adsorptionskohle 180; Adsorption in Gasgemischen 185.
Henning, Adsorption von Geruchsstoffen 204.
Henri, V., Molekularbewegung 468.
— *u. A. Mayer*, Adsorption an Micellen 511f.; Koagulation durch Radiumstrahlen 667.
— *Lalou, A. Mayer u. Stodel*, Sensibilisierung durch hydrophile Sole 803f.
Henrich, Silbersole 697; Sole der Platinmetalle 699.
Herbst, Biologische Elektrolytwirkungen 892.
Herlitzka, Dichte lyophiler Sole 732.
Hermann, Denaturieren des Eiweißes 885.
Herstad, Goldsole 695f.

Hertlein, Polythionsäuren 846.
Herzberg, W., Zerreißfestigkeit des Papiers 988.
Herzen, Oberflächenspannung von Lösungen 74.
Herzfeld, E. u. Klinger, Adsorption als Valenzwirkung 165; Denaturieren durch Druck 841f.
— *R.*, Oberflächenspannung geschmolzener Metalle 36.
Herzog, R. O., Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung 43; Adsorption in Lösungen 236; Altern von Solen 627; Diffusion in hydrophilen Solen 751f.; Eiweißstoffe 879f.; negative Adsorption 946; Diffusion der Enzyme 1048; Inaktivieren der Enzyme durch Schütteln 1049.
— *u. Adler*, negative Adsorption 946; Vorgänge beim Gerben 1046.
— *u. F. Beck*, Peptisierbarkeit der Zellulose 877.
— *u. K. Becker*, Bau hochmolekularer Stoffe 999.
— *u. Betzel*, Desinfektion 1047.
— *u. Jancke*, Röntgenspektogramme 456, 999f.; Feinbau der Muskeln 934; kristallinischer Bau der Zellulose 998f.
— *W. Jancke u. Polanyi*, Auftreten von Punktspektren bei den Röntgenspektrogrammen 1000.
— *u. Kasarnowski*, Diffusion in hydrophilen Solen 751f.
— *u. Mitarbeiter*, Adsorption durch quellbare Gele 947.
— *u. Polotzky*, Diffusion in hydrophilen Solen 751f.; Diffusion von Kongorot 767; Diffusion von Farbstoffen 894; Diffusion in Gelen 1002.
Hess, W. R., Verschiebungselastizität hydrophiler Sole 742f.; Zähigkeit hydrophiler Sole 742f.
Heubner u. Jacobs, Goldzahl 814.
Hevesy, v., Adsorption von Emanationen 185; Ladung der Micellen 538f.; Leitfähigkeit lyophober Sole 540f.
— *u. R. Lorenz*, Elektrokapillarität 413.
Heydweiller, Oberflächenspannung geschmolzener Salze 37; von Salzlösungen 77f.
— *u. Kopfermann*, Diffusion in Glas 280.
Hiege, Goldsole 689f.; Kristallisationshemmungen durch hydrophile Kolloide 819.
Hill Doppelbrechung hydrophiler Sole 749f.
Hillyer, Waschwirkung der Seifen 826.
Hirsch, H., Tongießen 828.
Hiss, Adsorptionsgeschwindigkeit 70f.
Hissink, Zeolithe, Permutite 290.
Hittorf, Elektrosmotische Konzentrationsänderungen 359.
Hock, Blasendruck 31; Oberflächenspannung unterkühlter Flüssigkeiten 39.
Höber, Lyotrope Salzwirkung 792f.; biologische Elektrolytwirkungen 892; Quellung u. Muskelkontraktion 940.
— *u. Chassin*, Dialyse von Farbstoffen 755.
— *u. D. Gordon*, *Dany*β-Phänomen 740; Aussalzen u. Mischungsgeschwindigkeit 789f.
— *u. Frl. Kempner*, Ultramikroskopie von Farbstofflösungen 894.
— *u. Mitarbeiter*, Eindringen von Farbstoffen in Zellen 1031f.
Hoff, van't, Arsenwasserstoffzerfall 190.
Hoffmann, F. u. R. Rothe, Formarten des Schwefels 845.
Hofmann, A. W. s. *Graham, Th.*
— *F. B.*, Benetzung 214f.
Hofmeister, Aussalzen von Eiweiß 790f.; Quellungsmaximum 929; Quellung in Lösungen 948f.; Quellungsgeschwindigkeit 957f.; Lokalisation der Enzyme 1050.

Holde, Emulsionen 830f.
Holmes, H. N., Elektrostenolyse 369; Kristalle in Gelen 1006; *Liesegang*sche Schichtungen 1009f.
— *u. Child*, Peptisation u. Adsorption 829.
— *W. E. Kaufmann u. Nicholas*, Elastische Eigenschaften der Gele 986.
Holmgren, Kapillaranalyse 290.
Holt, Palladiumwasserstoff 205.
Homfray, Frl., Gasadsorption 145f.; Adsorption in Gasgemischen 185.
— s. auch *Guye*.
Hoover, Flotationsverfahren 217.
Hopkins, Kristallisationshemmung bei der Harnsäure 819.
Hübl, v., Kolloideinfluß bei der elektrolytischen Metallabscheidung 1020.
Hüfner u. Gansser, Molargewicht des Hämoglobins 764f.
Hulett, Löslichkeit kleiner Kristalle 208f.
— s. auch *Lowry*.
Hulshof, Kapillaritätstheorie 16, 422.
Humphreys u. Mohler, Oberflächenspannung unterkühlten Wassers 39.
Hunter, Gasadsorption 184.

I

Ignatiew, Oberflächenspannung fester Stoffe 139, 207.
Ignatowsky, v., Ultramikroskop 533.
Ihmori, Wasserhäute 225; Dicke von Adsorptionsschichten 429.
— s. auch *Warburg, E.*
Iljin, Sedimentationsgleichgewicht in Emulsionen 470.
Iredale, Schutzwirkung u. Hemmung der Platinkatalyse durch Kolloide 812.
Ishizaka, Adsorption starker Elektrolyte 272f.; Bichromat an Fasertonerde 308; Koagulationsgeschwindigkeit 571, 599f.; Koagulationswerte 577f.; Koagulation und Adsorption 580f.
— s. auch *Freundlich*.

J

Jablczinski, Katalyse durch Platinmohr 636.
Jaeger, F. M., Blasendruck 31f.; 34; Oberflächenspannung des Wassers 33; geschmolzener Salze 35f., 145; *Eötvös*sche Regel 44f.
— *u. Smit*, Oberflächenspannung organischer Flüssigkeiten 38.
— *u. de Boer*, Reaktionsfähigkeit des Rutheniumsulfidsols 670.
Jäger, G., Blasendruck 31; Oberflächenspannung von Lösungen 76f.
Jaenicke, J., Technische Anwendung des Quellungsdruckes im Altertum 926.
Jaffé, Keimbildungsgeschwindigkeit 442f.
Jahnke, Schwingende Tropfen 20; Oberflächenspannung von Salzlösungen 81f.
Jahnson-Blom, Adsorption der Enzyme 1060.
Jander, Antimonsäuresole 871.
— s. auch *Rosenheim*.
Jentzsch, Ultramikroskop 533.
Jevons, Molekularbewegung 468.
Johnsen, Keimgröße 442.
— *u. Töplitz*, Röntgenspektrogramme 455.
Johonnott, Dicke von Schaumlamellen 427; schwarze Schaumlamellen 1098f.
*Jones, B. M., Ostwald*sche Stufenregel 444.
— *Frl. M. u. Partington*, Keimgröße u. Löslichkeit 442.
— *W. J.*, Löslichkeit kleiner Kristalle 209.
— *u. Partington*, Keimgröße u. Löslichkeit 441f.
Jong, de, Agarsole 879.
Jordis, Aktive Elektrolyte in Solen 511; Ausschütteln der Micellen 665.
Jordis u. E. Schweizer, Aktive Elektrolyte in Sulfidsolen 512.

Jorissen u. Woudstra, Koagulation durch Radiumstrahlen 668.
Joule, Wärmeausdehnung des Kautschuks 984.
Joulin, Gasadsorption 145f.; Adsorption in Gasgemischen 184f.
Junck, Benetzungswärme 227.

K

Kähler, Balloelektrizität 383.
Kaiser, E., Zusammenfließen von Flüssigkeitslamellen 389f.
Kalähne, Oberflächenwellen 21; Oberflächenspannung des Wassers 32, 33; Kapillarwellen 34.
— *u. Federlin*, Daguerretypie 226.
*Kammerlingh Onnes, Eötvös*sche Regel 43.
Kandidow, Temperaturabhängigkeit der Elektrokapillarkurve 397; Elektrokapillarität 415.
Katayama, Adsorption von Jod 255.
Katz, Einphasigkeit der Gele 906; Dampfdruck elastischer Gele 921f.; *Schroeder*sches Paradoxon 925; technische Anwendung des Quellungsdruckes im Altertum 926; Quellungsdruck u. Dampfdruck 931; Quellungswärme 936f.; Arbeitsfähigkeit u. Änderung der Gesamtenergie bei quellenden Gelen 938f.; Dichte der Gele 983; Elastizität der Gele 988f.; quellbare Kristalle 997f.; Altbackenwerden des Brotes 1121.
Kaufler s. *Lorenz, R.*
Kautsky, Ungesättigte Siliziumverbindungen 293.
Kayser, H., Gasadsorption 145f.
Keen u. Porter, Tyndallphänomen 521.
Keesom, Opaleszenz beim kritischen Punkt 1074f.
Keisermann, Erhärten des Zements 980.
Kenrick, Löslichkeit kleiner Kristalle 209; Phasengrenzkraft gegen Gase 382.
Keppeler, Färbevermögen des Goldes im Glas 1107; Kupfergläser 1107.
Kieseritzky, Kieselsäuresol 859.
Kießling, Beugungsringe in Nebeln 1075.
Kiplinger, Steighöhenmessung 28.
Kirchhof, F., Quellung von Kautschuk 977; Temperaturabhängigkeit der Quellungsgeschwindigkeit 959.
Kirchhoff, G., Reibungswiderstand in einer Flüssigkeit 478.
Kirchner, Silberhaltige Gelatinegele 1114.
— *u. Zsigmondy*, Goldhaltige Gelatinegele 1114f.
*Kisch, Traube*sche Regel bei biochemischen Vorgängen 1030.
Kisskalt, Adsorption von Geruchsstoffen 204.
*Kistiakowsky, Eötvös*sche Regel 47.
Kittl, Kristallisationsgeschwindigkeit 450.
Kleeman, Oberflächenenergie u. Verdampfungswärme 47f.; Oberflächenenergie 49; Stöchiometrie der Oberflächenspannung 56f.
Klemensiewicz s. *Haber*.
Klobbie s. *van Bemmelen*.
Knecht, Austauschadsorption 275.
Knipp, Adhäsionsplattenmethode 29; Oberflächenspannung des Wassers 39.
Knoblauch, Reibungselektrizität 387f.
Knoevenagel, Quellbarkeit von Azetylzellulose 921.
Knudsen, Keimwirkung u. Kristallisation 436f.; Verdampfungsgeschwindigkeit 1083.
Kobert, Saponin 888f.
Koch, H., Adsorption von Goldsalzen 286.
Koch, W., Lezithinsole 889.
*Köhler, Liesegang*sche Schichtungen 1009f.
Koelichen, Lyotrope Salzwirkung 792.
König, A., Oberflächenkrümmung 24; Messung der Grenzflächenspannung 117; Elektrokapillarität 392f.

König, W., Zähigkeitsmessung 741.
Königsberger u. Benda, Dicke von Metallschichten 428.
Kohlrausch, Tropfengewicht 30; Hydratation der Ionen 68, 540; Löslichkeit kleiner Kristalle 208.
Kohlschütter, Zusammensetzung von Silbersolen 508f.; Silbersole 535; Leitfähigkeit lyophober Sole 541, 697f.; Metallabscheidung in Cyankaliumlösung 1022; Nebel, Rauche, Staub 1085.
— *u. Frl. Fischmann*, Silberspiegel 1023f.
— *u. Ehlers*, Ausscheidung aus Nebeln u. Rauchen 1087f.
— *u. Eydmann*, Haarsilber 1087f.
— *u. Frei*, Thoriumoxydsole 869.
— *u. Noll*, Metallschichten durch Kathodenzerstäubung 1089f.
— *u. Schacht*, Kolloideinfluß bei der elektrolytischen Metallabscheidung 1020f.
— *u. Toropoff*, Schwarzes Silber 1023.
— *u. G. Walther*, Mörtel 981.
Kohnstamm, Kapillaritätstheorie 15.
Kolbe, E., Metallhaltige Fasern 1117.
Kolowrat-Tscherwinski, Oberflächenwellen 21, 34; Oberflächenspannung des Wassers 33.
Kooij, Phosphorwasserstoffzerfall 190.
Krafft, Gefrierpunktmessungen an hydrophoben Solen 514; Molargewicht von Farbstoffen 768.
— u. *Mitarbeiter*, Molargewicht von Seifen 767.
— *u. Preuner*, Dialyse von Farbstoffen 755.
Krecke, Eisenhydroxydsol 715.
Kremann u. Mitarbeiter, *Eötvös*sche Regel in Lösungen 104.
Kreutz, Gefärbtes Steinsalz 1108.
Krouchkoll, Elektrokapillarität 414f.
Krüger, F., Elektrokapillarität 394f.
— *u. Krumreich*, Elektrokapillarität 395f.
Krulla, Kapillaranalyse 289.
Kruyt, Strömungspotentiale 335f., 351f.; Dichte hydrophober Sole 499; Gestalt der Kolloidteilchen 553; Strömungsdoppelbrechung 560; unregelmäßige Reihen 589f.; Begriff des Molekulardispersen 731.
— *u. Frl. Adriani*, Unregelmäßige Reihen 590f.
— *u. A. E. van Arkel*, Koagulationsgeschwindigkeit 571, 596; Selensole 672, 708.
— *u. van Duin*, Adsorption in Lösungen von Elektrolyten u. Nichtelektrolyten 278; Feinbau von Oberflächenschichten u. heterogene Katalyse 434; hydrophobe Sole u. Nichtelektrolyte 636f.
— *u. Kolthoff*, Lichtreaktionen in Solen 672.
— *u. Frl. van der Made*, Adsorption von Farbstoffen 1044.
— *u. van der Spek*, Adsorptionswärme in Lösungen 305; Gehalt hydrophober Sole 498; unregelmäßige Reihen 589; Koagulationsgeschwindigkeit u. Micellenkonzentration 614f.; Flockungswärme 643; Hitzebeständigkeit von Arsentrisulfidsolen 643; Arsentrisulfidsole 711.
Kubelka, Quellung von Hautpulver 947.
Kučera, Elektrokapillarität 392, 416.
Kühl, Oxydation des Kohlenoxyds 202.
Kühn, C., Adsorption u. Oberflächengröße 251.
Küspert, Kieselsäure als Schutzkolloid 821.
Küster, E., Farbenmuster im Pflanzen- u. Tierreich 1017f.
— *F. W.*, Oberflächenspannung fester Stoffe 141f.; Kinetik der Kontaktschwefelsäure 202; Adsorption von Jod 255.
— *u. Thiel*, Rekristallisation 143.
Kundt, Oberflächenspannung u. Gasdruck 112f.; Doppelbrechung hydrophiler Sole 748f.
*Kunkel, Cassius*scher Goldpurpur 820; Goldrubinglas 1105.

Kuriloff, Hydrolyse von Metallsalzlösungen 719.
Kutscherow, Zerstäubungsverfahren bei Metallsolen 703.
Kutter, Schwingende Tropfen 20.
Kužel, Metallsole 707; Borsol 708.
Kyropoulos, Röntgenspektrogramme 456, 998.

L

*Laar, van, J. J., van der Waals*sche Konstanten 173, 188.
Labrouste, Dicke von Ölhäuten 426.
Lachaud, Adsorption starker Elektrolyte 274.
Lachs, Adsorption durch mehrere Adsorbentien 259.
— s. auch *Michaelis, L.*
Lagergren, Adsorptionsgeschwindigkeit 230f.; negative Adsorption 274.
Laing, Frl., Molargewicht von Seifen 767.
— *u. McBain*, Definition des Gels 905f.; Seifengele 973f.
Lamb, A. D. u. Coolidge, Adsorptionswärme 181.
— *H.*, Elektrosmose 327.
Lampa, Tyndallphänomen 521; Farbe von Metallsolen 525.
Lancien, Rhodiumsole 700.
Landsteiner u. Mitarbeiter, Toxin u. Antitoxin 739.
— *u. Uhlirz*, Adsorption in hydrophilen Solen 738.
Lange, C., Goldzahl 814.
Langmuir, Feinbau von Oberflächenschichten 50, 94f., 220, 315, 431f., 1123; Theorie des flüssigen Zustands 53; *Traube*sche Regel 92f.; Ölschichten auf Oberflächen 97; Adsorptionsisotherme 155f.; Adsorption als Valenzwirkung 165, 281; Theorie der Gasadsorption 165f., 175f.; Adsorption von Gasen durch Platin 206; Radius der Wirkungssphäre 422; Dicke von Ölhäuten 426f.; Dicke von Adsorptionsschichten 429f.
Laplace, Kapillaritätstheorie 10f., 22; Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung 40f.
Laqueur u. Sackur, Kaseinlösungen 781.
Larguier des Bancels, Elektrosmose 347.
Lash Miller u. McPherson, Ausschütteln der Micellen 665, 729.
Laski, Frl., Farbe von Metallsubmikronen 1076.
— *u. Zerner*, Photophorese 1086.
Le Blanc, Kapillaraktive Stoffe u. Elektrodenvorgänge 416f.
— *u. Kangro*, Tyndallicht in Lösungen 773.
— *u. Schmandt*, Kristallisationsgeschwindigkeit 458.
— *u. Wolski*, Tyndallicht in Lösungen 773.
Le Chatelier, Schlierenbildung in Suspensionen 554.
Lecoq, Arsensole 710.
Ledingham, Opsoninbindung 739.
Leduc, Künstliche Vegetationen 1038.
Lefebure, Adsorptionsgeschwindigkeit bei Gasen 149.
Lehmann, J., Denaturieren des Eiweißes 885.
Leick, Elastizitätsmodul von Gelen 987f.; Doppelbrechung u. Dehnung von Gelen 995.
*Leidenfrost, Leidenfrost*sches Phänomen 138, 389.
Lenard, Schwingende Tropfen 20; Oberflächenspannung des Wassers 33; Adsorptionsgeschwindigkeit 69f.; Oberfläche von Salzlösungen 103; Oberflächenspannung u. Gasdruck 113; Balloelektrizität 383f.; Radius der Wirkungssphäre 422.
— *u. Ramsauer*, Nebelkerne 1067f.
Lenk, Quellung in Lösungen 948f.
Lenkewitz, Messung der Grenzflächenspannung 117f.
Lepkowski, v., Ultramikroskopie der Trübung in Flüssigkeitsgemischen beim kritischen Punkt 1075.

Lerch, v., Messung der Grenzflächenspannung 117f.; Elektrokapillarität 415.

Lescoeur, Bewegung fester Teilchen auf Oberflächen 96.

Lewis, W. C. McC., Messung der Grenzflächenspannung 117f.; Grenzflächenspannung von Lösungen 123; Adsorption an der Grenzfläche flüssig-flüssig 124f.; Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung 129.

Lewites, Sol-Gel-Umwandlung 968f.

Lewith, Aussalzen des Eiweißes 790f.

Ley u. F. Werner, Komplexe Kupfersalze 883.

Liebig, Silberspiegel 1024.

Liégeois, Bewegung fester Teilchen auf Oberflächen 96.

Liesegang, Eisblumenähnliche Gelatinehäute 935f.; Gelatose 964; Kristalle in Gelen 1006; *Liesegang*sche Schichtungen 1008f.; Osteomalacie 1008f.; Achate 1017; Konkremente 1018; Abscheidungsformen in Gelen 1019f.; Häutchen auf Oberflächen 1035; künstliche Vegetationen 1038; Moosachate 1038; Entwicklung photographischer Schichten 1115f.

Lillie, Biologische Elektrolytwirkungen 645f, 891f.; osmotischer Druck hydrophiler Sole 757f., 764.

Lind u. Bliß, Langsame Hydrolyse 626.

Linder u. Picton, Kataphorese 349; Dichte hydrophober Sole 499; Oberflächenspannung hydrophober Sole 500; Eisenhydroxydsole 534; Austauschadsorption an Micellen 586; Vergröberung von Kolloidteilchen 626; Koagulation durch Elektrolytgemische 635; Flokkungswärme 643; Volumänderung bei der Koagulation 644; Peptisieren koagulierter Flocken 648f., Gefrieren hydrophober Sole 655.

Linebarger, Blasendruck 31; Oberflächenspannung von Lösungen 74; kapillaraktive u. -inaktive Lösungen 83.

Lingen, van der, Anisotrope Flüssigkeiten 999.

Lintner u. Düll, Molargewicht von Dextrinen 766.

Linzenmeier, Senkungsgeschwindigkeit von Blutkörperchen 807.

Lippmann, A., Elektrische Doppelbrechung 401.

— *G.*, Thermosmose 371; Elektrokapillarität 391f.

Liversidge, Pilzwucherung in Goldsolen 696; Reduktion von Goldsalzlösungen durch Pilze 697.

Ljubawin, Gefrieren hydrophober Sole 655.

Lobry de Bruyn, Schutzwirkung des Gummis 818.

— *u. L. K. Wolff*, Tyndallicht in Lösungen 772f.

Lockemann u. Mitarbeiter, Totaladsorption 240f.; Adsorption durch Eisenhydroxyd 258.

Loeb, J., Umladung von Membranen 356; abnorme Osmosen 365f.; biologische Elektrolytwirkungen 645f., 892.; Quellung u. H·-Ionenkonzentration 949f., 963; Quellung u. osmotischer Druck 950; *Traube*sche Regel bei biochemischen Vorgängen 1031.

— *u. Beutner*, Phasengrenzkräfte 375f.

Löwe, F., Flüssigkeitsinterferometer 738.

Loewe, S., Organosole des Lezithins 901f.; Farbstoffdurchtritt durch Membranen 1033.

Löwenfeld, Oberflächenwellen 21; Oberflächenspannung von Wasser 33; von Salzlösungen 82.

Lohnstein, Oberflächenkrümmung 24; große Tropfen 25; Adhäsionsplattenmethode 29; Tropfengewicht 30; Oberflächenspannung des Wassers 33; Silberspiegel 1024.

Long u. Gephart, Lezithinsole 889.
Lóránt, Messung der Grenzflächenspannung 118f.; Grenzflächenspannung von Seifenlösungen 737.
Lorenz, R., Photohaloide 905, 1111; manganhaltige Schlacke 1107.
— *u. Eitel*, Schwankungsgröße 483; Photohaloide 1111f.
— *u. Hiege*, Photohaloide 905, 1112.
— *u. Kaufler*, *Eötvös*sche Regel 45.
— *Liebmann u. Höchberg*, *Eötvös*sche Regel 45.
— *u. Mitarbeiter*, Pyrosole 903f.
— s. auch *Hevesy, v.*
Losev, Adsorption in Lösungen 260.
— s. auch *Freundlich.*
Lottermoser, Halogensilbersole 508f., 586; aktive Elektrolyte in Solen; 511; Formeln für Micellen 535; Koagulationsgeschwindigkeit 604; Gefrieren hydrophober Sole 655f.; Sole der Platinmetalle 699; Metallsole 707; Sulfidsole 711; Silbersalzsole 714; Schutzwirkung hydrophiler Sole 808f.; Molybdänsäuresol 870; Zinnsäure als Schutzkolloid 820.
— *u. Maffia*, Zusammensetzung von Eisenhydroxydsolen 508f.
— *u. E. v. Meyer*, Silbersalzsole 714; Schutzwirkung hydrophiler Sole 808f.
Lowry u. Hulett, Oxydation der Kohle durch Sauerstoff 192; Kohle in Atemfiltern 207.
Lucas, Flüssigkeitsaufstieg in Gelgerüsten 956.
— s. auch *Müller, Erich.*
Ludwig, Negative Adsorption 946.
Lüdeking, Dichte von Gelen 983.
Lüers, Koagulationsgeschwindigkeit 592; Rubinzahl 809; Kongorubinsole 896.
— *u. A. Baumann*, Humulonsole 889.
— *u. M. Schneider*, Messung des Quellungsmaximums 949.
Lüppo-Cramer, Farbe von Metallsolen 527; Silbersole 698; Schutzwirkungen in der photographischen Platte 818; Schutzwirkung des Erythrosins 899; künstliche Vegetationen 1038; Photohaloide 1111f.
Luggin, Elektrokapillarität 413.
Lundal, Elastische Eigenschaften des Kautschuks 986.
Lundelius, Adsorption in Lösungen 263.
Lundén, Amphotere Elektrolyte 784.
Luther u. Krsnjavi, Komplexe Ionen aus Fe_2O_3 u. CO_2 501.
Lynde, Grenzflächenspannung u. Druck 130.

M

Mache, Wachsen kleiner Tropfen 1067.
Madelung, *Eötvös*sche Regel 50.
Madsen, Temperaturabhängigkeit der Reaktionen hochmolekularer Stoffe 840.
— *u. Streng*, Temperaturabhängigkeit der Reaktionen hochmolekularer Stoffe 840.
Mäkelt, Ströme durch fallende Teilchen 336; elektrokinetischer Potentialsprung 346.
Maffia, Zusammensetzung von Eisenhydroxydsolen 508f.; Leitfähigkeit von Eisenhydroxydsolen 541; Eisenhydroxydsol 715.
— s. auch *Lottermoser.*
Magie, Steighöhenmessung 28.
Magini, Blasendruck 31, 34; Oberflächenspannung des Wassers 33; Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung 39; Oberflächenspannung u. Gasdruck 113.
Magnus, Schwingende Strahlen 18.
Majorana, *Majorana*-Phänomen 561.
Malarski, Ladung der Micellen 536; Eisensol 704.
Malcolm, Doppelbrechung von Gelen 996.
Malfitano, Begriff der Micelle 507; Ultrafiltration 509; Adsorption an Micellen 510; Formel für Micellen 535.

Malfitano u. Frl. Moschkoff, Gefrieren hydrophiler Sole 798.
Maltézos, Molekularbewegung 467.
Mandoki u. Polanyi, Kaseïnlösungen 781.
Marc, Adsorptionsgeschwindigkeit 229f.; Adsorptionssättigung 245f.; Adsorption an verschiedenen Adsorbentien 285; Adsorption an Kristallflächen 296f.; Kristallisationsgeschwindigkeit 448, 457f.; Flüssigkeitsinterferometer 738; Kolloideinfluß bei der elektrolytischen Metallabscheidung 1021f.
— *u. Wenk*, Kristallisationsgeschwindigkeit 457f.; Kristallform u. Fremdstoffe 464f.
Marcelin, Dicke von Ölhäuten 425f.
*Marchand, Eötvös*sche Regel 45.
Marcus, Festes Brom 920.
Marriage, Kennzeichnung von Gelen durch *Liesegang*sche Schichtungen 1122.
Martin, C. J., Ultrafiltration 517.
— s. auch Frl. *Chick*.
Masius, Adsorptionsisotherme 238; Adsorption in Lösungen mehrerer Stoffe 269f.; Adsorption von Anilinsalzen 276, 294.
— s. auch *Freundlich*.
Mathers u. Overmann, Kolloideinfluß bei der elektrolytischen Metallabscheidung 1022.
Matthiessen, Oberflächenwellen 21.
Matula s. *Pauli*.
Mauguin, Anisotrope Flüssigkeiten 999.
Maurer, Elastizität von Gelen 988.
Maxwell, Oberflächenspannung 8; Elastizität von Flüssigkeiten 989.
Mayer, A., Schaeffer u. Terroine, Peptisation 650; Zähigkeit von Seifenlösungen 785; seifenähnliche Eigenschaften u. Molargewichte fettsaurer Salze 886.
— s. auch *Henri, V.*
— *P.*, Lösevermögen von Lezithinlösungen 902.
McBain, Sorption 148f., 205, 231, 323; Adsorptionsformeln 238; Katalyse durch Metallsole 673f.,; Hydrolyse von Seifenlösungen 775, 826; Einfluß von Gelatine auf die Platinkatalyse 823.
— *u. Mitarbeiter*, Seifenlösungen 774f.
— *u. Frl. Taylor*, Aussalzen von Seife 790; negative Adsorption 946.
— s. auch *Darke* u. *Laing*.
McCoy, Quecksilbersole 699.
McCutcheon u. E. F. Smith, Hydroxydsole 717.
McDermott, Herstellung von Platinmohr 206.
McGavack u. Patrick, Gasadsorption 170, 174.
McInnes, Katalyse durch Metallsole 675.f
McIntosh, Reaktionsfähigkeit von Silbersolen 671.
McMichael, Zähigkeitsmesser 744.
Mc Taggart, Kataphorese von Gasblasen 379f.
Mecklenburg, Adsorption in Lösungen 240; affine Adsorptionskurven 250f.; Adsorption durch mehrere Adsorbentien 258f.; Adsorption durch Zinnsäure 258; Tyndallmeter 522; tyndallmetrische Bestimmung der Teilchengröße 544; Zinnsäuresole 862f.; Formen der Zinnsäure 867f.
— *u. Valentiner*, Tyndallmeter 522.
Meißner, Oberflächenspannung fester Stoffe 141f.
Mellanby, Peptisation von Globulin 797.
Melsens, Salzsäurebildung an Kohle 193; Benetzungswärme 226.
Menz, Goldzahl 814; Bau der Gele 907.
*Merry u. Turner, Eötvös*sche Regel 44f.
Metcalf, Peptonhäutchen auf Oberflächen 426, 737, 884, 1033f.
Metz, de, Kompressibilität hydrophiler Sole 740; Doppelbrechung hydrophiler Sole 749.
Meusel, Quellung durch Rhodanide 950.

Meyer, E. v. s. *Lottermoser.*
— *G.*, Schwingende Strahlen 18; Oberflächenkrümmung 24; Oberflächenspannung des Wassers 33; Oberflächenspannung des Quecksilbers 112; Messung der Grenzflächenspannung 116; Elektrokapillarität 393; Elektrokapillarkurve von Amalgamen 413.
— s. auch *Warburg, E.*
— *H. H.*, Lipoidtheorie der Plasmahaut 1030f.
— *J.*, Zerreißfestigkeit einer Flüssigkeit 14.
— *O. E.*, Zähigkeitsmessung 741.
Meyerhof, Sensibilisierung bei physiologischen Vorgängen 646f.; Vergiftung der Katalyse von Metallsolen 681; Muskelkontraktion 934; Vergiftung biologischer Vorgänge 1056f.
Michael, Kochsalzsole 817.
Michaelis, L., Steighöhenmessung 27; Austauschadsorption 276f.; Verteilungsgleichgewicht der Ionen 347f.; Kataphoreseapparat 774; Ladung der Albuminmicellen 782; isoelektrischer Punkt u. Fällungsoptimum 786f.; Eiweiß und Farbstoffe 880; Ultramikroskopie von Farbstofflösungen 894; Färben von Zellbestandteilen 1043f.; Adsorption der Enzyme 1048f.
— *u. H. Davidsohn*, Isoelektrischer Punkt amphoterer Stoffe 787.
— *u. Lachs*, Adsorption in Lösungen von Elektrolyten u. Nichtelektrolyten 278.
— *u. Mitarbeiter*, Isoelektrischer Punkt 782f.; isoelektrischer Punkt der Enzyme 1048.
— *u. Pincussohn*, Koagulation entgegengesetzt geladener Sole 657.
— — *u. Rona*, Koagulation von Mastixemulsionen 587f.
— *u. Rona*, Adsorption in Lösungen 234f., 268; Adsorption durch verschiedene Adsorbentien 252f.; Adsorption in Lösungen mehrerer Stoffe 269f.; Austauschadsorption 275f. 281; Kohle als Adsorbens 318f.; isoelektrischer Punkt und Fremdelektrolyte 784; Enteiweißung 803, 806f.; Sole von denaturiertem Eiweiß 836f.; Adsorption von Sublimat 1047.
Michaelis, s. auch *Rona.*
— *W.*, Erhärten des Zementes 980.
Mie, Farbe von Metallsolen 523f.; Farbe von Metallsubmikronen 1076, 1119f.
Miers u. Frl. Isaac, Metastabile Grenze 439f.
Mifka, Zähigkeit von Metallsolen 503.
Millikan, Zähigkeit der Luft 1077; Ladung des Elektrons 1079f.
Mills u. McRae, Oberflächenenergie 49.
Milner, Adsorptionsgesetz 66; Dissoziationstheorie 68; Oberflächenspannungsformel 86; 122; Oberflächenspannung von Lösungen 433.
Minkowski, Kapillaritätstheorie 15.
Miolati, Leitfähigkeit von Farbstofflösungen 894.
Mitscherlich, A., Entzündungstemperatur des Knallgases 196.
— *E.*, Adsorptionswärme 181.
Miyazawa, Koagulationsgeschwindigkeit 571; Temperaturabhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit 640f.
Möhlau u. Zimmermann, Geschütztes Indigosol 817.
Moellendorf, v., Eindringen von Elektrolyten in die Zellen 1029.
Möller, H. G., Theorie der Grenzflächenspannung in Lösungen 85; Randwinkel 218; Polarisation u. Randwinkel 411, 414; Überspannung u. Elektrokapillarität 417f.
Moeller, W., Gegerbte Gelatine 1046.
Moerner, Glutin 971.
Mohr, Gasadsorption 150; Adsorption von Emanationen 185.

Moissan u. Dewar, Oberflächenspannung von Fluor 36.
Moldenhauer, Flotationsverfahren 217.
Moore, B. u. Mitarbeiter, Osmotischer Druck hydrophiler Sole 757; künstliche Vegetationen 1038.
— *u. Roaf*, Molargewichte in hydrophilen Solen 767.
— *W. C.*, Emulsionen 831.
Morawitz, H., Anomale Adsorption 247; Adsorption starker Elektrolyte 272f.; Adsorption von Schwermetallsalzen 286f.; Goldsole u. Sublimat 696; Desinfektion 1047; Adsorption durch Blutkörperchen 1047.
— *P.*, Gerinnung des Bluts 838.
Moreau, Dicke dünner Metallschichten 428.
Morgan, Livingstone, Tropfengewicht 30; *Eötvös*sche Regel 44f.; Oberflächenspannung von Salzlösungen 82.
— — *u. W. E. Evans*, Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung 129.
— — *u. Neidle*, Oberflächenspannung kapillaraktiver Lösungen 84.
— — *u. Schramm*, Oberflächenspannung von Salzlösungen 81f.
*Morse u. Pierce, Liesegang*sche Schichtungen 1009f.
Moser, Hauchbilder 219.
Motylewski, Oberflächenspannung geschmolzener Salze 37.
Mülfarth, Gasadsorption 179.
Müller, A., Thoriumoxydsole 591, 869; Hydroxydsole 715f.; Wolframsäuresol 871.
— *Erich, u. Bahntje*, Kolloideinfluß bei der elektrolytischen Metallabscheidung 1020f.
— *u. Lucas*, Tellursol 709.
— *u. Nowakowski*, Selensol 709.
— *Ernst*, Farbe von Metallsolen 527.
Mukherjee, Temperaturabhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit 641.
Mukherje u. Papakonstantinou, Koagulationsgeschwindigkeit 571; Temperaturabhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit 641.
— *u. Sen*, Aufladung von Kolloidteilchen 579; Koagulationsgeschwindigkeit u. Micellenkonzentration 614f.; hydrophobe Sole u. Nichtelektrolyte 639.
— s. auch *Mukhopadyaya*.
Mukhopadyaya, Durch Verdampfen hergestellte Sole 705.
— s. auch *Mukherjee*.
Muskulus, Kapillaraktive Lösungen 76.
Muthmann, Silbersol 503, 603, 698.
Mylius, Adsorption von Jod 255.
— *u. Fromm*, Metallblätter auf Oberflächen 1024f.
— *u. Groschuff*, Kieselsäuresole 859f.

N

Nacken, Kristallisationsgeschwindigkeit 444f.
Nägeli, Molekularbewegung 468; Begriff der Micelle 507; Micellartheorie der Gele 911.
Nagel, C. F., Chromhydroxydsole 716.
— *G.*, Häutchen auf Oberflächen 1035.
Nansen, Reinigung von Oberflächen 96.
Nathansohn, Flotationsverfahren 217; Pilzwucherung in Goldsolen 696; halbdurchlässige Membranen 1003, 1027f.; Lipoidtheorie der Plasmahaut 1030f.
— s. auch *Freundlich*.
Navassart, Tannin 1045f.
Naumoff, Goldsole 693.
Neidle, Dialysatoren 516; Hydrolyse von Schwermetallsalzlösungen 719.
— *u. Barab*, Chromhydroxydsole 870.
— s. auch *Morgan, Livingstone*.
Neisser u. U. Friedemann, Koagulation entgegengesetzt geladener Sole 657; Sensibilisierung durch hydrophile Sole 804; Koagulation von Bakterienemulsionen 833f.
— siehe auch *Friedemann, U.*

Nell, Diffusion in Gelen 1002.
Nernst, Oberflächenspannung beim absoluten Nullpunkt 54; Reaktionsgeschwindigkeit an Grenzflächen 196f., 457, 674, 686; Verteilungsgleichgewicht der Ionen 347, 376; Elektrokapillarität 393f.; Tropfelektrode 409f.; Diffusion von Elektrolyten 753; elektrosmotisches Trocknen des Torfs 925; ideale konzentrierte Lösungen 940; anisotrope Flüssigkeiten 999.
— *u. Riesenfeld*, Konzentrationsänderung u. Überführungszahl 360.
Neuberg u. Mitarbeiter, Organosole von Metallkarbonaten 900.
Neubert, Tongiessen 828f.
Neumann, W., Peptone 884.
— s. auch *Freundlich*.
Neuner u. Stiasny, Tannin 1046.
Neuschloß, Antagonistische Ionenwirkung 634; Elektrolytwirkung bei Lezithinsolen 890f.; Ionenantagonismus bei Enzymreaktionen 1054.
Newbery, Überspannung 419.
Newman, Emulsionen 830f.
Newton, Schwarze Schaumlamellen 1100.
Nichols u. Hull, Strahlungsdruck 1086.
Noot, van der, Messung der Grenzflächenspannung 117.
Nordenson, Leitfähigkeit lyophober Sole 540f.; Metallsole 706.
Nordlund, Molekularbewegung 480; Größenverteilung in einem Sol 551f.; Quecksilbersole 647, 700f.; Peptisation 654.
*Nothmann-Zuckerkandl, Frau, Traube*sche Regel bei biochemischen Vorgängen 1031.
Noyes u. Whitney, Reaktionsgeschwindigkeit an Grenzflächen 196f., 457.

O

Oberbeck, Dicke von Ölhäuten 425; Dicke dünner Metallschichten 427f.; Leitfähigkeit dünner Metallschichten 1090.
Odén, Adsorption durch kolloiden Schwefel 252; Zähigkeit von Schwefelsolen 502, 746f.; Farbe von Metallsolen 527; Größenverteilung in Suspensionen 548f.; Absetzgeschwindigkeit von Suspensionen 605f.; 612f., 618f.; Schwefelsole 708, 844f.
Oettinger s. *Cameron, A. T.*
Öholm, Diffusionsmessung 751; Molargewicht von Dextrin 766.
Ollivier, Schwingende Tropfen 20; Oberflächenspannung des Wassers 33; Benetzbarkeit 213.
Ord, Einfluß der Kolloide auf die Kristallgestalt 466, 819.
Orlow, Adsorption durch Praseodymazetat 258.
Orme Masson, Benetzungswärme 226.
— *u. E. S. Richards*, Gasadsorption 150; Adsorption von Dämpfen 220f.
Oryng, Dichromat an Kohle 309; Adsorption u. chemisches Gleichgewicht 322.
Osborne, Adsorption an Micellen hydrophiler Sole 739.
Ostwald, Wa., Nickelsol 728; Emulsionen 830f.; kolloiddisperse Gebilde in der Metallurgie 1113.
— *W., J. B. Richter* als Kolloidchemiker 1; Oberflächenspannung fester Stoffe 141; Gasadsorption 145, 159; Löslichkeit kleiner Kristalle 207f.; Adsorption in Lösungen 228f.; *Becquerel*-Phänomen 370f.; Nullpunkt des Potentials 406f.; metastabile Grenze 439; Keimgröße 442; Stufenregel 443; Ansammlung von Eiweiß an Oberflächen 436; *Liesegang*sche Schichtungen 1011f.
— *Wo.*, Begriff des Dispersen 3; negative Oberflächenspannung 138; Einteilung der Sole 495f., Adsorption von Micellen 510; Ultrafiltration 517; Farbe von Solen 529; ultramikroskopische Sichtbarkeit 530; Farbenumschlag des

Kongorubinsols 570; Koagulationswerte 576; Koagulation und Adsorption 584; hydrophobe Sole u. Nichtelektrolyte 636; Sensibilisierung durch Nichtelektrolyte 637f.; Temperaturabhängigkeit der Koagulation 642; Peptisierbarkeit des Kongorubins 648f.; Goldsole 695; Rubinzahl 809f.; biologische Elektrolytwirkungen 892; Kolloidzustand der Indikatoren 896f.; Mastixorganosole 902; Quellungsmaximum 929; Quellungsdruck 933; Quellung in Lösungen 948f.; 972, 977; Flüssigkeitsaufstieg in Gelgerüsten 956; Kautschuk 981; Wachstumsgeschwindigkeit 1037; Opaleszenz beim kritischen Punkt von Flüssigkeitsgesmichen 1075; Ultramarin 1107; kolloiddisperse Gebilde in der Metallurgie 1113.

— *u. Mündler*, Osmotischer Druck hydrophiler Solen 758f.

— *u. Wolski*, Hydraulische Bindemittel 979f.; Abbinden des Gipses 980f.

Overton, Lipoidtheorie der Plasmahaut 1030f.

Owen u. Hughes, Nebelkerne 1068.

P

Paal, Protalbin- u. Lysalbinsäure 815f.; Kochsalzsol 817.

— *u. Hohenegger*, Adsorption von Azetylen 206.

— *u. Mitarbeiter*, Geschützte Sole 815f.; Reaktionen geschützter Sole 821f.; Knallgaskatalyse mit geschützten Solen 823; Vergiftung der Metallsolkatalyse durch Quecksilber 824; Peptisieren durch Protalbin- u. Lysalbinsäure 828.

— *u. Zahn*, Salzsole 817.

Padoa u. Galeati, Kristallisationsgeschwindigkeit 448f.

— *u. Matteucci*, *Eötvös*sche Regel in Lösungen 104.

Padoa u. Tabellini, *Eötvös*sche Regel in Lösungen 106.

Paine, Koagulationsgeschwindigkeit 570, 599f.; Kupfersol 703.

Palmaer, Tropfelektrode 409f.

Paneth, Sole radioaktiver Stoffe 720f.

— *u. Horowitz*, Adsorption der Radioelemente 298f.

Pann, Oberflächenspannung von Salzlösungen 79; Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Salzlösungen 103.

Pape, Koagulation entgegengesetzt geladener Sole 659f.

— s. auch *Freundlich*.

Pappadà, Koagulation von Kieselsäuresolen 860.

— s. auch *Bruni*.

Pappenheim, Färben von Zellbestandteilen 1043f.

Parks, Thermodynamik u. Oberflächenspannung 55; Benetzungswärme 227; Dicke von Adsorptionsschichten 429.

Partington, s. *W. J. Jones* u. *Frl. M. Jones*.

Pascheles, Quellungsgeschwindigkeit 957f.; Sol-Gel-Umwandlung u. Aussalzung 973.

— s. auch *Pauli*.

Paschen, Temperaturabhängigkeit der Elektrokapillarkurve 397; Tropfelektrode 408f.; Elektrokapillarität 413.

Paternó, Phosgenbildung an Kohle 194; Molargewicht von Tannin 768.

Patrick, Adsorption an Quecksilber 124f., 410; Gasadsorption u. Oberflächengröße 177; Adsorption an Kieselsäuregel 945.

— s. auch *Mc Gavack*.

Patterson, Dicke dünner Metallschichten 428.

Pauli, Theorie der Koagulation 620f.; Zähigkeit von Solen 747; Kaseinlösungen 781; Ladung der Albuminmicellen 782; Aussalzen von

Eiweiß 791 f.; Fällung von Eiweiß durch Schwermetallsalze 808; Eiweißsole 879 f.; Quellung in Lösungen 948 f., 963.

Pauli u. Flecker, Sensibilisierung durch hydrophile Sole 804.

— *u. Handovsky*, Ladung der Albuminmicellen 782; Denaturieren des Eiweißes 839 f.; Koagulationstemperatur von Eiweißsolen 841; Quellung in Lösungen 952.

— *u. Matula*, Zusammensetzung von Eisenhydroxydsolen 508 f.; Leitfähigkeit von Eisenhydroxydsolen 541; Austauschadsorption an Micellen 586; Theorie der Koagulation 620 f.; Kaseïnlösungen 781; Zähigkeit von Eiweißsolen 785.

— *u. Rona*, Sol-Gel-Umwandlung 970.

— *u. Samec*, Optische Drehung von Eiweißsolen 785.

— s. auch *Fernau* u. *Pascheles*.

Pawlow, Oberflächenspannung fester Stoffe 141 f.; Grenzflächenspannung u. Kristallgestalt 211.

Pedersen, Schwingende Strahlen 18 f.; Oberflächenspannung des Wassers 33.

Pekár, *Eötvös*sche Regel in Lösungen 104.

Pelet-Jolivet, Adsorption von Farbstoffen 285; Dissoziation von Farbstofflösungen 895; Färbevorgänge 1042 f.

— *u. N. Andersen*, Temperaturabhängigkeit der Adsorption 305.

— *u. Grand*, Adsorption von Farbstoffen 273 f.; Temperaturabhängigkeit der Adsorption 304 f.

— *u. Jess*, Kapillaranalyse von Farbstofflösungen 1042.

— *u. Maccoli*, Adsorption u. Stickstoffgehalt der Kohle 252.

— *u. Siegrist*, Adsorption von Jod 257.

— *u. Wild*, Leitfähigkeit von Farbstofflösungen 894.

Pellat, Thermodynamik u. Oberflächenspannung 55; Theorie der Elektrokinese 343; Elektrokapillarität 397, 414.

Perold, Adsorption an Wolle 284.

Perrin, Molekularbewegung 5; Elektrosmose 327 f., 351 f.; Kataphorese 347; Umladung von Diaphragmen 356; elektrokinetischer Potentialsprung u. Phasengrenzkraft 374; Sedimentationsgleichgewicht i. Emulsionen 470 f.; Verschiebung bei der Molekularbewegung 479; *Brown*sche Rotationsbewegung 480 f.; Dauer der gradlinigen Bahn bei der Molekularbewegung 487; Einteilung der Sole 496 f.; Dichte von Emulsionen 501; Abstoßung zwischen Micellen 593; Diffusion kleiner Teilchen 752.

— *u. Bjerrum*, Sedimentationsgleichgewicht in Emulsionen 472, 479.

— *u. Chaudesaigues*, Molekularbewegung 476 f.

— *u. Dabrowski*, Verschiebung bei der Molekularbewegung 479.

Pfeffer, Osmotischer Druck hydrophiler Sole 757; Lebensfähigkeit bei tiefer Temperatur 944.

Pfeiffer, E. W. R., Gasadsorption 184.

— *P. u. Mitarbeiter*, Peptisation von Eiweiß 796 f.

— *u. Würgler*, Aussalzen von Aminosäuren 791.

Pfund, Oberflächenwellen 21.

Piccard, Schwingende Strahlen 18 f.

Pickard, v., Kristallisationsgeschwindigkeit 447 f.

Pickering, Emulsionen 832.

Picton, Gefrierpunktsmessungen an Arsentrisulfidsolen 514.

— s. auch *Linder*.

Pieroni u. Girardi, Sole in Pyridin 728.

Pietrkowski, Sensibilisierung durch Nichtelektrolyte 637.

Pihlblad, Farbe von Metallsolen 525 f.; Kolloidzustand der Indikatoren 897.

Pintsch, Metallfäden 707f.
Piutti u. Mogli, Adsorptionskohle 180.
Plateau, Häutchen auf Oberflächen 1034; Schaumbildung 1091f.; Gleichgewicht zwischen Schaumblasen 1101f.; Vorschriften für schäumende Lösungen 1102f.; schäumende Ferriazetatlösungen 1103.
Plauson, Kolloidmühle 653.
Plimmer, Eiweißstoffe 879.
Plogmeier, Häutchen auf Oberflächen 1033f.
Plotho, Frl. v., Pilzwucherung in Goldsolen 696.
Pockels, Frl. A., Reinigung von Oberflächen 96f.; Ölschichten auf Oberflächen 97, 423f.; Messung der Grenzflächenspannung 117; Ausbreitung von Flüssigkeiten 132f.; Randwinkel 218f.
— *F.*, Farbe von Metallsolen 523.
Podzus, Reaktionsfähigkeit feiner Pulver 209f.
Pogány, Farbe von Metallsolen 527.
Poisson, Oberflächenkrümmung 24.
Polanyi, Theorie der Gasadsorption 165f.; Adsorptionswärme 184; Wandkatalyse bei Gasreaktionen 188; Adsorption in Lösungen 249f., 262f.; Quellungsdruck u. Gefrierpunktserniedrigung 943f.; Quellungsdruck u. Adsorption 953f.; Vierpunktspektren bei den Röntgenspektrogrammen 1000f.
— s. auch *Mandoki* u. *Herzog, R. O.*
Porges u. Neubauer, Cholesterinsole 724; Lezithinsole 889f.; Organosole des Lezithins 901f.
Porter s. *Chapman*.
Posnjak, E., Quellungsdruck 927f.; Quellungsdruck bei Lösungen 947f. Quellungsgleichgewicht 977; Dichte von Gelen 983.
— s. auch *Freundlich*.
Posternak, Aussalzen von Eiweiß 791.
Powis, Kataphorese 332f., 349f.; Koagulation u. Teilchenladung 573f.; unregelmäßige Reihen 589f.; Altern von Solen 627; Flüssigkeitshäute in koagulierten Flocken 649; Peptisation 651; Ölemulsionen 723.
Prange, Gefrieren hydrophober Sole 655.
Prausnitz s. *Supf*.
Pré Denning, du, Zähigkeit von Solen 502, 748.
Pring u. Tainton, Kolloideinfluß bei der elektrolytischen Metallabscheidung 1023.
Pringsheim, Schichtenwachstum in Gelen 1019f.
Przibram, Molekularbewegung nichtkugeliger Teilchen 482; Nebelbildung 1063f.; Ladung des Elektrons 1081.
Przykuska, Frl., Eötvössche Regel 104.

Q

Quincke, Große Tropfen 24; Oberflächenspannung des Wassers 33; geschmolzener Metalle 35f.; organischer Flüssigkeiten 38; Kompressibilität 60; Oberflächenspannung von Salzlösungen 82; von alkoholischen Salzlösungen 84; Messung der Grenzflächenspannung 117f.; Benetzung 211f.; Randwinkel 218; Elektrosmose 327f.; Kataphorese 347, 349; Kataphorese von Gasblasen 372; elektrokapillare Bewegung von Tropfen 413; Strömungsdoppelbrechung 561; Dichte lyophiler Sole 732; Oberflächenspannung lyophiler Sole 733; künstliche Vegetationen 1037; Schaumbildung 1091f.

R

Radel, Nebelbildung in Chlor 1069; Ladung des Elektrons 1080f.
Raehlmann, Ultramikroskopie in Farbstofflösungen 894.
Raffo, Schwefelsole 847f.; Peptisierbarkeit des Schwefels 855.

Raffo u. Pieroni, Reaktionen in Schwefelsolen 858.
— *u. Rossi*, Sol eines organischen Merkurisalzes 724.
Raman, Oberflächenkrümmung 24.
Ramsay u. Aston, Oberflächenspannung von Brom 36; *Eötvös*sche Regel in Lösungen 104.
— *u. Shields*, Oberflächenspannung organischer Flüssigkeiten 38f.; *Eötvös*sche Regel 43.
Ramsden, Ansammlung von Eiweiß an Oberflächen 736; Denaturieren an Oberflächen 842; Häutchen auf Oberflächen 1033f.
Rankine, Verschiebungselastizität hydrophiler Solen 742.
Raschig, Polythionsäuren 846.
*Rast, Barger*sches Verfahren zur Bestimmung des Molargewichtes 901.
Rausch von Traubenberg, Röntgenrohr 456.
Ray, Photophorese 1086.
Rayleigh, Schwingende Strahlen 18f.; Oberflächenwellen 21; Tropfengewicht 30; Oberflächenspannung des Wassers 33; Hauchbilder 219; Zusammenfließen von Strahlen 389f.; Dicke von Ölhäuten 423f.; Oberflächenspannung lyophiler Sole 733f; Farbe des Himmels 1071f.
— s. auch *Strutt, J. W.*
Reboul, Oberflächenspannung fester Stoffe 142.
Regener, Erzeugung von Nebeln 1068f. ultramikroskopische Untersuchung von Nebeln 1076; Ladung des Elektrons 1079f.; Photophorese 1087.
Reichert, Bildung von Geißelzöpfen bei Bakterien 645.
Reichinstein, Verdrängungsprinzip 192, 194f., 271, 308, 417.
Reid, Osmotischer Druck hydrophiler Sole 757.
Reiger, Elastizität in Gelen 989f.
Reinders, Grenzflächenspannung von Lösungen 121f.; Adsorption u. Lösungsgleichgewicht 324f.; Adsorption durch Kristalle 463f.; Kristallform u. Fremdstoffe 465f.; Adsorption durch Halogensilber 818; Photochloride 1111.
Reinders u. L. Hamburger, Ausscheidung aus Nebeln u. Rauchen 1087f.
— *u. van Nieuwenburg*, Kristallisationshemmung durch Gelatine 819.
— s. auch *Bredig*.
Reinke, Quellungsdruck 926f.; Quellungsgeschwindigkeit 957f.; Elastizitätsmodul von Gelen 987f.
Reinold u. Rücker, Farbe von Schaumlamellen 1098; schwarze Schaumlamellen 1098f.
Reitstötter, Hemmung einer Reaktion durch Sole 687f.; Goldsole 690f.; Eisenzahl 805f.; Goldzahl 814.
— s. auch *Freundlich* u. *Westgren*.
Remy, Hydratation der Ionen 80f.
Renard u. Guye, Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung 39.
Reuß, Elektrosmose 327.
Reychler, Adsorption u. chemisches Gleichgewicht 322; Lösungen des cetylsulfonsaurem Natriums 780; Waschwirkung der Seifenlösungen 826f.; Waschwirkung der Cetylsulfonsäure 827; Schlierenbildung in hydrophilen Solen 843; Adsorption an Kautschuk 946.
Rhumbler, Benetzung 214f.; Verhalten der Amöben 216f.; Randwinkel 219; Beständigkeit von Schäumen 1102; Protoplasma 1123.
Richards, Th. W., Oberflächenspannung der Elemente 58.
— *u. Coombs*, Steighöhenmessung 27.
— *u. Mathews*, Oberflächenspannung u. Kompressibilität 59f.
— *u. Palitzsch*, Oberflächenspannung u. Kompressibilität 107.
Richardson, Gasadsorption 170.
Richter, J. B., Goldsole 1.
Rickard, Flotationsverfahren 217.
Rickenbacher, Schaumlamellen 1097f.; schwarze Schaumlamellen 1099f.

Rideal, Schutzkolloide u. Hemmung der Katalyse durch Metallsole 823f.
Riecke, E., Diffusionsgesetz 753.
Riesenfeld u. Feld, Polythionsäuren 846.
— s. auch *Nernst*.
Ringer, Biologische Elektrolytwirkungen 892.
Rinne, Anisotrop amorph-feste Stoffe 1000.
Ritzel, Kompressibilität u. Lösefähigkeit 60; Oberflächenspannung von Lösungen 74; Oberflächenspannung u. Kompressibilität 107f.; Adsorption von Uran X_1 300f.; Eisensalmiak 463; Kristallform u. Fremdstoffe 465.
Roberts, W., Benetzungswärme 228.
Robertson, Brailsford, Grenzflächenspannung u. Zellteilung 122f.; Brechungsvermögen von Eiweißlösungen 733; Emulsionen 830f.; Organosol eines Eiweißstoffes 902; Auflösungsgeschwindigkeit des Kaseins als Quellungsgeschwindigkeit 958; Wachstumsgeschwindigkeit 1037.
— *Brailsford u. Mitarbeiter*, Kaseïnlösungen 781.
Robinson, Adsorption in Lösungen 261.
Robitschek, Frl., Farbe von Metallsolen 525.
Rodewald, Dichte von Gelen 983.
— *u. Kattein*, Osmotischer Druck hydrophiler Sole 757.
— *u. Mitarbeiter*, Quellungswärme 936f.
Röntgen, Reinigung von Oberflächen 97; Grenzflächenspannung fester Stoffe 212; Dicke von Ölhäuten 425; elastische Eigenschaften des Kautschuks 986.
— *u. J. Schneider*, Oberflächenspannung u. Kompressibilität 60, 107f.; Oberflächenspannung von Lösungen 74f., 82f.
Rohde, K., Eindringen von Farbstoffen in Zellen 1032.
— *O.*, Balloelektrizität 385f.; Oberflächenhäute 895, 1033f.
Rohland, Begriff des Kolloiden 3; Adsorption von Geruchsstoffen 205.
— *u. Heyder*, Adsorption an Hefe 1047.
Rohloff u. Shinjo, Verschiebungselastizität hydrophiler Sole 742, 968; Sol-Gel-Umwandlung 971.
Rolla, *Beer*sches Gesetz in Solen 529.
Rona u. Bloch, Adsorption von Chinin 1044.
— *u. György*, Sensibilisierung durch Nichtelektrolyte 637; Membrangleichgewichte 785.
— *u. L. Michaelis*, Adsorption starker Elektrolyte 272f.; Adsorbierbarkeit einzelner Ionen 287f.; Adsorption an Zellulose 288f.
— *u. Mitarbeiter*, Vergiftung von Enzymvorgängen 1058f.
— *u. v. Tóth*, *Traube*sche Regel 91; Adsorption von Urethanen 266, 270f., 279.
— s. auch *Freundlich*, *L. Michaelis* u. *Pauli*.
Rosenbohm, Quellungswärme 936f.
Rosenheim u. Jander, Tellursäuresole 871.
— *u. Mitarbeiter*, Molybdänsäuresole 870f.
Rother, Oberflächenspannung von Lösungen mehrerer Stoffe 97f.
Rothlin, Zähigkeit hydrophiler Sole 742.
Rothmann, Zähigkeit von Blut 743.
Rothmund, Elektrokapillarität 407f.; Elektrokapillarkurve von Amalgamen 413; Löslichkeitsbeeinflussung 790.
— *u. Frl. Kornfeld*, Permutite 290f.
Rowe, Knallgaskatalyse 202.
Rubinowics, Photophorese 1086.
Rudge, Oberflächenspannung von Schwefel 105; Reibungselektrizität 388.

Rudorf, Oberflächenspannung von Argon 35.
Ruer, Zirkonoxydsole 869.
Ruff u. Rathsburg, Osmiumdioxydsol 717.
Ruhland, Diffusion von Farbstofflösungen 894f.; Koagulation von Farbstofflösungen 897f.; Diffusion in Gelen 1003; Eindringen von Farbstoffen in Zellen 1031f.; Lokalisation der Enzyme 1050.
Rumpelt, Doppelbrechung dünner Metallschichten 1116.
Runge, Röntgenspektrogramme 455.
Ruppel, Dialyse u. Elektrosmose 516f.
Rußner, Elastische Eigenschaften des Kautschuks 986.
Rutherford, Atommodell 51, 539.

S

Sabanejeff, Molybdänsäuresole 870.
Sabbatani, Kohlenstoffsole 708.
Sackur, Kaseïnlösungen 781.
— s. auch *Laqueur*.
Sahlbom, Frl., Kapillaranalyse hydrophober Sole 664f.
Salmon, Seifenlösungen 775f.
— s. auch *Mc Bain*.
Samec, Zähigkeit von Stärkelösungen 742.
— *u. v. Hoefft*, Molargewicht von Stärke 767; Ladung der Stärkemicellen 782.
— *u. Mitarbeiter*, Stärkesole 873f.
Samkowy; Wärmeausdehnung der Muskeln 985.
Samsonow, Urandioxydsol 534, 717.
Sand, H. J. S., Katalyse durch Metallsole 674.
— *u. Black*, Kolloideinfluß bei der elektrolytischen Metallabscheidung 1022.
Sandqvist, Sole mit anisotropen Teilchen 843f.
Satterly, Adsorption von Emanationen 185.
Sauer, Löslichkeit kleiner Kristalle 209.
Saussure, de, Gasadsorption 145f.; Gasadsorption u. Oberflächengröße 177; Oxydation der Kohle durch Sauerstoff 192.
Savart, Schwingende Strahlen 18.
Saxén, Elektrosmose 336f.
Scaffidi, Löslichkeit von Eiweiß 788.
Scala u. Frau M. Traube-Mengarini, Metallsole 706.
Scarpa, Alkoholhaltige Gelatinesole 902.
Schade, Konkremente 466, 819, 1018; Quellung u. Ödeme 953.
— *u. Boden*, Harnsäuresole 871; Harnsäuregele 982.
Schaefer, E., Oberflächenspannung kristallinischer Flüssigkeiten 46.
Schaum, Photophorese 670.
Scheele, Gasadsorption 145.
Scheffer, Diffusionsmessung 506.
Schenck, Oberflächenspannung von Schwefeltrioxyd 36; kritische Temperatur des Schwefeltrioxyds 199.
— *u. Ellenberger*, *Eötvös*sche Regel bei tautomeren Stoffen 107.
— *u. Zimmermann*, Zerfall des Kohlenoxyds 202.
Scherrer, Röntgenspektrogramme 453f., 566f., 998f.; kristallinischer Bau der Zellulose 998f.; Punktspektren bei den Röntgenspektrogrammen 1000.
— s. auch *Debye*.
Schidloff, Ladung des Elektrons 1079f.
Schiff, H., Biuretreaktion 883.
— *R.*, Stöchiometrie der Oberflächenspannung 56f.
Schilow u. Frl. Lepin, Adsorption als Valenzwirkung 165; Adsorption in Lösungen 261; Adsorption in Elektrolytgemischen 278.
Schirmann, Farbe von Metallsolen 523.
Schlaepfer, Emulsionen 831.
Schmauß, *Majorana*-Phänomen 561; Koagulation durch den elektrischen Strom 663.
Schmidt, F., Oberflächenspannung von Amalgamen 393.

Schmidt, G. C., Adsorptionsgeschwindigkeit 230; Adsorption in Lösungen 232; Adsorptionssättigung 245f.
— *u. Hinteler*, Adsorption von Dämpfen 225.
— *H.*, Kapillaranalyse 290.
— *-Nielsen, S. u. S. Schmidt-Nielsen*, Inaktivieren von Enzymlösungen durch Schütteln 1049.
— *-Walter, Frau*, Adsorption in Lösungen 244.
Schmulewitsch, Wärmeausdehnung der Muskeln 985.
Schneider, E. A., Hitzebeständigkeit von hydrophoben Solen 642; Gefrieren hydrophober Solen 655; Reaktionsfähigkeit von Solen 670f. Silbersole 698; Aurosulfidsol 711; Zinndisulfidsol 713; Eisenhydroxydsol 719; Silberalkosole 727; Organosole 728; *Cassius*scher Goldpurpur 820; Zinnsäuresole 862.
Schönbein, Kapillaranalyse 289.
Schoep, Ultrafiltration 518.
Scholz, P., Koagulationswerte 578, 585; Koagulation durch Elektrolytgemische 633f.; Schwefelsole 844f.
Schottky, Oberflächenspannung fester Stoffe 143.
Schroeder, P. v., Quellungsparadoxon 925; Sol-Gel-Umwandlung 964f.
— *J. v.*, Vorgänge beim Gerben 1046.
Schrödinger, Blasendruck 32.
Schryver, Peptisation von Globulin 797; Sol-Gel-Umwandlung 968f.
Schütt, Häutchen auf Oberflächen 1034f.
Schulemann, Kongorubin 896f.; Eindringen von Farbstoffen in Zellen 1032.
Schultze, H., Stäbchendoppelbrechung 992.
Schulz, B., Adsorption durch verschiedene Adsorbentien 254; Adsorption in Lösungen mehrerer Stoffe 269; Temperaturabhängigkeit der Adsorption 302f.
Schulze, F., Oberflächenspannung von Lösungen 76.
— *G.*, Permutite 280, 290f.
— *H.*, Koagulation u. Wertigkeit 575; Hitzebeständigkeit hydrophober Sole 642; Geschmack von Solen 671; Selensole 672, 708; Arsentrisulfidsol 711; Antimontrisulfidsol 714.
Schupp, Abscheidung von Tonerdehydrat 602.
Schwalbe, Benetzungswärme 226f.
Schwarz, R. u. Mitarbeiter, Kieselsäuresole 861.
Schwedoff, Verschiebungselastizität hydrophiler Sole 742.
Schweizer, E., Peptisierung der Zellulose 877.
Schwerin, Graf, Technische Elektrosmose 371f.; Kieselsäure als Schutzkolloid 821.
Scott Russel, Oberflächenwellen 21.
Seddig, Verschiebung bei der Molekularbewegung 479.
Seebeck, Farbenwiedergabe durch Photochloride 1113.
Seeliger, Gasadsorption 150.
Seelis, Verschiebung bei der Molekularbewegung 479.
Segner, Oberflächenspannung 7.
*Sekera, Liesegang*sche Schichtungen 1013.
Selmi, Kolloide Lösungen 1; Schwefelsole 846f.
Senarmont, de, Kristalle aus Kieselsäuresolen 862.
Senftleben u. Frl. Benedict, Tyndallicht in Flammen 1077.
Senn, Kolloideinfluß bei der elektrolytischen Metallabscheidung 1020.
Senter, Hämase 1051f.
Sentis, Steighöhenmessung 28.
Shaklee u. Meltzer, Inaktivieren von Enzymlösungen durch Schütteln 1049.
Sidell, Absetzen von Suspensionen 587.

Siedentopf, Oberflächenspannung geschmolzener Metalle 35f.; Molekularbewegung in Solen 505; Kardioidultramikroskop 532f.; Lichtreaktionen in Solen 672, 706; Phosphorsole 728; gefärbtes Steinsalz 1108f.; Photohaloide 1112, 1119.
— *u. Zsigmondy*, Ultramikroskop 2; Spaltultramikroskop 531f.; Größe der Kolloidteilchen 543; Goldrubinglas 1105f.
Siegbahn, Röntgenrohr 456.
Siegrist, Adsorptionsgeschwindigkeit 230; Adsorption von Jod 255; Adsorption in Elektrolytgemischen 278; Adsorption von Farbstoffen 285f.; Temperaturabhängigkeit der Adsorption 304.
— s. auch *Pelet-Jolivet*.
Sieverts, Palladiumwasserstoff 205.
— *u. Mitarbeiter*, Aufnahme von Gasen durch Metalle 206f.
— *u. Peters*, Oxydation von Hypophosphiten an Platin 307f.
— *u. Wippelmann*, Kolloideinfluß bei der elektrolytischen Metallabscheidung 1022.
Simon, A. L., Kristalle in Gelen 1007.
— s. auch *Hatschek*.
Skirrow, Oberflächenspannung u. Lösefähigkeit 60, 107f.
Skita u. Mitarbeiter, Geschützte Palladiumsole 822.
Skraup, Kapillaranalyse 289.
Smale, Dielektrizitätskonstante von Lösungen 339.
Smith, A. u. Mitarbeiter, Formarten des Schwefels 845.
— *S. W. J.*, Elektrokapillarität 408f.
— *u. Moß*, Tropfelektrode 410.
Smoluchowski, v., Molekularbewegung 5, 468f.; Elektrosmose 327f.; Kataphorese 333f.; Ströme durch fallende Teilchen 336; Temperaturabhängigkeit der Elektrosmose 336f.; Elektrosmose u. Leitfähigkeit 337f.; diffuse Doppelschicht 342; elektrokinetischer Potentialsprung u. Dielektrizitätskonstante 373; Schwankungsgröße 483f.; Schwankungsgeschwindigk. 485f.; zweiter Hauptsatz der Wärmelehre 490; Zähigkeit von Solen u. Teilchenladung 504; kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit 537; Ladung der Micellen 538; Koagulationsgeschwindigkeit 593f.; Teilchenvereinigung beim Rühren 600f.; Koagulationsgeschwindigkeit u. Zähigkeit 602f.; Koagulationsgeschwindigkeit u. Micellenkonzentration 618; Zähigkeit hydrophiler Solen 745; Opaleszenz beim kritischen Punkt 1074f.; Ladung des Elektrons 1081.
Soddy, Färben des Glases durch Radiumstrahlen 1106.
Sörensen, Osmotischer Druck hydrophiler Sole 757f.; 768; Molargewicht von Eieralbumin 765; isoelektrischer Punkt von Eiweißstoffen 783; Wasserstoffzahl 949; isoelektrischer Punkt der Enzyme 1048.
— *u. Frl. Höyrup*, Aussalzen von Eieralbumin 788f.
Sohncke, Dicke von Ölhäuten 425.
Spangenberg, Tongießen 828.
Spear, Katalyse durch Metallsole 673.
Spek, Quellung u. Gastrulainvagination 935.
Spezia, Gefärbtes Steinsalz 1108.
Spiro, Löslichkeit von Eiweiß 788; Quellungsmaximum 929; Quellung in Lösungen 948f;. Quellung in Solen 953.
Spohr, Lyotrope Salzwirkung 792.
Spring, Oberflächenspannung des Wasserstoffperoxyds 36; Schwellenwert bei der Koagulation 611; Koagulation u. Spitzenentladung 667; Braunsteinsol 717; Tyndallicht in Lösungen 772f.; Waschwirkung der Seifen 826f.; Peptisation durch Seifen 887; Saponinlösungen 888.

Stadt, van der, Oxydation des Phosphorwasserstoffs 196.
Starling, Osmotischer Druck hydrophiler Sole 757.
Stefan, Oberflächenenergie u. Verdampfungswärme 47; Verdampfungsgeschwindigkeit 196f.
Steigmann, Kataphorese 332.
Steinwehr, v., Löslichkeit kleiner Kristalle 209.
Stern, K., Abnorme Osmosen 369.
— *O.* s. *Born.*
Steubing, Aktiver Elektrolyt in Goldsolen 511, 543; Farbe von Metallsolen 523f.; Goldsole 697.
Stevenson, Frl., Schutzwirkung des Erythrosins 899.
— s. auch *Zsigmondy.*
Stiasny, Adsorption der Chloressigsäuren 267; negative Adsorption 947; Vorgänge beim Gerben 1046.
— s. auch *Neuner.*
Stintzing, Koagulation durch Licht 670.
Stobbe u. G. Posnjak, Metastyrol 981.
Stock, A., Echeandia u. P. R. Voigt, Antimonwasserstoffzerfall 189; Arsenwasserstoffzerfall 190.
— *Gomolka u. Heynemann*, Gasadsorption durch amorphe Stoffe 178; Antimonwasserstoffzerfall 188.
— *u. Guttmann*, Antimonwasserstoffzerfall 188f.
— s. auch *Bodenstein.*
— *J.*, Ströme durch fallende Teilchen 336; Elektrosmose u. Leitfähigkeit 338f.; Fallen von Pulvern 542.
Stocker, Schwingende Strahlen 18; Oberflächenspannung von Salzlösungen 81.
Stöckle, Oberflächenkrümmung 24; Oberflächenspannung des Quecksilbers 37, 111f.
Stoffel, Adsorption von Eisenpentakarbonyl 203.
Stokes, Fallgeschwindigkeitsformel 471f., 505f., 548f.
Stortenbeker, Adsorption von Saponin im Schaum von Saponinlösungen 1091.
Straub, Vergiftung als Adsorption 1047.
Stremme, Zeolithe, Permutite 290.
Strutt, J. W., Tyndall-Phänomen 519f.
— s. auch *Rayleigh.*
— *R. J.*, Tyndallicht in Gasen 1073.
Stübel, Fibrinsole 843.
Süvern, Kunstseide 877.
Supf u. Prausnitz, Technische Elektrosmose 371.
Sutherland, Oberflächenspannung von Lösungen 74.
Svanberg s. *Euler, v.*
Svedberg, Molekularbewegung 5, 468f.; Verschiebung bei der Molekularbewegung 479; Schwankungen bei der Molekularbewegung 483f.; zweiter Hauptsatz der Wärmelehre 490; Diffusion von Goldsolen 506; Farbe von Solen 528f.; Herstellung kolloider Lösungen 694f.; Solbereitung nach dem Zerstäubungsverfahren 701f.; Metallsole 701f.; durch Belichtung hergestellte Sole 706; Kohlenstoffsol 710; Siliziumsol 710; Metallsole in organischen Flüssigkeiten 724f.; Flockungstemperatur 725f.; Peptisierbarkeit des Schwefels 855f.
— *u. Andersson*, Kataphorese 333f., 534.
— *u. Estrup*, Größenverteilung der Micellen in einem Sol 548.
— *u. Inouye*, Schwankungsgröße 484; Molekularbewegung in Solen 505f.; Flockungstemperatur 725.
— *u. Pihlblad*, Farbe von Solen 528f.
— s. auch *Börjeson.*
Swinne, Oberflächenenergie 49.
— s. auch *Walden.*
Szilard, Peptisation von Hydroxyden 716.
Szyszkowski, v., Oberflächenspannungsformel 85f., 120, 398, 433; Oberflächenspannung kapillaraktiver Lösungen 89f.; Oberflächenspannung von Lösungen mehrerer Stoffe 98f.

T

Tacke u. Süchting, Adsorption durch Torfmoos 293.
Tammann, Kompressibilität u. Binnendruck 59; Oberflächenspannung fester Stoffe 141f.; Haften von Pulvern an heißen Wänden 186; Keimbildungsgeschwindigkeit 435f.; Kristallisationsgeschwindigkeit 444f.,; Gläser 452; Temperaturabhängigkeit der Reaktionen hochmolekularer Stoffe 840; halbdurchlässige Membranen 1026f.
— s. auch *Faust* u. *Friedländer, J.*
Tangl, Grenzflächenspannung fester Stoffe 212.
Tate, Tropfengewicht 29.
Teague u. Buxton, Dialyse von Farbstoffen 755.
— s. auch *Buxton*.
Teletow, Katalyse durch Platinmohr 673f.
— s. auch *Bredig*.
Tereschin, Elektrosmose 330f.
Thenard, Schwarzer Phosphor 1104.
Thiel s. *Küster, F. W.*
Thiele, Adsorptionsverbindung 320.
Thomas u. Garrard, Kapillaranalyse hydrophober Sole 665.
Thompson, J. R., Knallgaskatalyse 202.
Thoms, Dialysatoren 516.
Thomson, James, Tränen des Weins 96.
— *J. J.*, Adsorptionsgesetz 66; Balloelektrizität 384; Farbe von Metallsolen 523; Elektrizitätsträger u. Nebelbildung 1066f.; Ladung des Elektrons 1082.
— *W.*, Oberflächenwellen 21; Thermodynamik u. Oberflächenspannung 55; Oberflächenkrümmung u. Dampfdruck 61.
Thorne, Kohlenstoffsol 710.
Thovert, Diffusionsmessung 756.
Tieri, Strömungsdoppelbrechung 561.
Timberg, Adhäsionsplattenmethode 29, 34; Oberflächenspannung des Wassers 33.
Timerding, Wahrscheinlichkeitsrechnung 474.
Tinker, Halbdurchlässige Membranen 1026f.
Titoff, Gasadsorption 145f., 199; Adsorptionswärme 181f.
Tolman, Negative Oberflächenspannung 138.
— *u. Mitarbeiter*, Quellung in Lösungen 948; Anwendung des Tyndallmeters bei Nebeln 1071.
Tomlinson, Bewegung fester Teilchen auf Oberflächen 96.
Townsend, Nebelbildung 1063.
Traube, I., Tropfengewicht 30; Stalagmometer 31; Oberflächenspannung von geschmolzenen Salzen 37; von Lösungen 74; kapillaraktive u. -inaktive Lösungen 83f.; *Traube*sche Regel 87f., 120, 264f., 310f., 380, 386, 398, 637, 681, 1057; Sol-Gel-Umwandlung 968f.; Abbinden des Gipses 980; Lipoidtheorie der Plasmahaut 1030f.
— *u. F. Köhler*, Sol-Gel-Umwandlung 968f.
— *u. Somogyi*, Stalagmometer 31; kapillaraktive u. -inaktive Lösungen 83.
— *M.*, Halbdurchlässige Membranen 1025f.; künstliche Vegetationen 1037.
— *-Mengarini, Frau M.* s. *Skala*.
Trautz, Wandkatalyse bei Gasreaktionen 191; Sulfurylchloridbildung an Kohle 194.
Trautz u. Bhandarkar, Phosphorwasserstoffzerfall 191.
Travers, Adsorptionsgeschwindigkeit bei Gasen 148.
Travers u. Usher, Opaleszenz beim kritischen Punkt 1074.
Troendle, Plasmolyse 1028f.
Trouton, Adsorption von Dämpfen 222f.
— *u. Frl. Poole*, Adsorption von Dämpfen 222f.

Trümpler, Adsorption in Lösungen 233.
Tswett, Adsorption an verschiedenen Adsorbentien 285.
Tyndall, *Tyndall*-Phänomen 519f., 1070; Erzeugung von Nebeln 1068.

U

Ufer, Eisenhydroxydsole 511, 715.
Umlauf, Doppelbrechung hydrophiler Sole 748f.
Upson u. Calvin, Quellung in Lösungen 952.

V

Vageler, Flotationsverfahren 217.
Valentiner, Haften von Pulvern an heißen Wänden 186; Palladiumwasserstoff 205; Randwinkel 216.
— s. auch *Mecklenburg*.
Valeton, Grenzflächenspannung u. Kristallgestalt 210; Kristallisationsgeschwindigkeit 459.
Valson, Oberflächenspannung von Salzlösungen 79.
Vanino, Citarin als Peptisator 648; Adsorption von Micellen 662; Goldsole 695; trinkbares Gold 813.
— *u. Hartl*, Trinkbares Gold 813.
Vanzetti, Diffusion in Gelen 1002.
Varga, Leitfähigkeit von Zinnsäuresolen 865.
Vernon, *Traube*sche Regel bei biochemischen Vorgängen 1030.
Verschaffelt, Oberflächenspannung verflüssigter Gase 35f.; Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung 41.
— *u. van der Noot*, Steighöhenmessung 28.
— *u. Frl. van Teutem*, Altbackenwerden des Brots 1121.
Veszi, *Traube*sche Regel bei biochemischen Vorgängen 1031.
Vignon, Adsorption in Lösungen 260; Austauschadsorption 275; Dialyse von Farbstoffen 755.
Villari, Elastische Eigenschaften des Kautschuks 986.
Vincent, Dicke dünner Metallschichten 428.
Vining, Elektrokapillarität 413.
Voigt, K., Kolloidzustand der Indikatoren 897.
Voigtländer, Diffusion in Gelen 1002.
Volbehr, Quellungswärme 936f.
Volkmann, Steighöhenmessung 26; Oberflächenspannung von Wasser 33f.; von organischen Flüssigkeiten 38; von Salzlösungen 82; von Salzsäurelösungen 83; Randwinkel 218; Benetzbarkeit 223.
Volmer, Keimwirkung u. Kristallisation 436.
Vorländer, Bildungsgeschwindigkeit von Berlinerblau 687.
— *u. Häberle*, Bildungsgeschwindigkeit von Berlinerblau 687; Bildung von Arsentrisulfid 712.
Vries, de, Diffusion in Gelen 1002.

W

Waals, van der, Binnendruck 15; Kapillaritätstheorie 15f., 422; Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung 40f.; Thermodynamik u. Oberflächenspannung 55; Oberflächenspannung u. kritischer Druck 58f.; Oberflächenspannung u. Kompressibilität 60.
— *u. Kohnstamm*, Radius der Wirkungssphäre 420.
Waentig, Farbe von Jodlösungen 255.
— *u. Steche*, Kinetik der Katalasenwirkung 1051f.
Wagner, C. L., Kristallisationsgeschwindigkeit 457; langsame Hydrolyse 626f.
Waidele, Hauchbilder 219.
Walden, Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung 40f.; *Eötvös*sche Regel 44; Stöchiometrie der Oberflächenspannung 56; Oberflächenspannung u. Binnendruck 58f.; Oberflächenspannung u. kritischer Druck 59; Solvatation der Ionen 540; Leitfähigkeit organi-

scher Flüssigkeiten 727; halbdurchlässige Membranen 1026f.
Walden u. Swinne, *Eötvös*sche Regel 44f.; Stöchiometrie der Oberflächenspannung 56f.; Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung in Lösungen 106f.
Walker s. *Appleyard*.
Walpole, Sensibilisierung durch hydrophile Sole 804.
Walter, B., Oberflächen- u. Schillerfarben 896.
Walton u. Brann, Kristallisationsgeschwindigkeit 451.
— *u. Judd*, Kristallisationsgeschwindigkeit 447.
Warburg, E., Adsorptionsgesetz 66, 103; Elektrokapillarität 393.
— *u. G. Meyer*, Elektrokapillarität 393f.
— *u. Ihmori*, Wasserhäute 225; Dicke von Adsorptionsschichten 429.
— *O.*, Oxydation der Oxalsäure an Kohle 309f.; Adsorption der Blausäure 315; Giftwirkung bei der Katalyse durch Metallsole 683; Vergiftung biologischer Reaktionen 1056f.; Struktureinfluß bei biologischen Reaktionen 1061.
— *u. Negelein*, Oxydation der Aminosäuren an Kohle 313f.
— *u. Wiesel*, Sensibilisierung bei physiologischen Vorgängen 646f.
Wassiljewa, Frl., Lichtempfindlichkeit des Wolframsäuresols 871f.
Waterhouse, Hauchbilder 226.
Watson, Schwingende Strahlen 18; Oberflächenwellen 21; Messung der Grenzflächenspannung 116f.
Weber, R., Formen der Zinnsäure 868.
Weber, S. u. Oosterhuis, Leitfähigkeit dünner Metallschichten 1089.
Wedekind, Zirkon 319; Metallsole 707; Sole organischer Stoffe 524.
— *u. Baumhauer*, Thoriumsol 707.
— *u. Rheinboldt*, Adsorption an Zirkonoxydhydrat 258; Adsorptionsverbindungen 320.
Wegelin, Ultrafiltration 518.
Weigert, Polarisation des Fluoreszenzlichtes 519; Strömungsdoppelbrechung 563; Beständigkeit von Nebeln 1084; Farbenwiedergabe durch Photochloride 1113; Photodichroismus 1118f.; Lichtwirkung auf die Retina 1121.
— *u. Pohle*, Photodichroismus 1118.
Weimarn, v., Begriff des Kolloiden 3; Löslichkeit der Kolloidteilchen 572; Entstehung von Solen 631f.; Peptisation 653; Peptisierbarkeit der Zellulose 877; goldhaltiger Quarz 1106.
— *u. Malyschew*, Schwefelsole 585, 709, 846f.
Weinberg, Adhäsionsplattenmethode 29, 34, Oberflächenspannung des Wassers 33.
Weiser u. Middleton, Koagulation u. Adsorption 581.
— *u. Sherrick*, Koagulation u. Adsorption 581.
Weiß, Molekularbewegung in Nebeln 1077f.; Ladung des Elektrons 1081f.
Weißenberger, Koagele 905; mineralische Gele 979.
Wells u. Gerke, Molekularbewegung in Nebeln 1077f.
Westgren, Schwankungsgröße 484; Schwankungsgeschwindigk. 485f.; Molekularbewegung in Solen 505f.; mittlere Teilchengröße in einem Sol 547f.; Koagulationsgeschwindigkeit 604; Temperaturabhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit 640; Goldsole 690f.
— *u. Reitstötter*, Koagulationsgeschwindigkeit 571, 596.
Whatmough, Blasendruck 31; Oberflächenspannung von Lösungen 74; von Lösungen mehrerer Stoffe 97f.; Einfluß der Gase auf die Oberflächenspannung 114; Oberflächenspannung beim kritischen Mischungspunkt 135.

Whetham, Wanderungsgeschwindigkeit der Micellen 780.
Whitney u. Blake, Kataphorese 349; Gefrierpunktsmessung an Goldsolen 514; Leitfähigkeit hydrophober Sole 541; scharfe Trennungsfläche bei der Kataphorese 542; Peptisation 650; Ladung der Kieselsäuremicellen 782.
— *u. Ober*, Austauschadsorption an Micellen 586, 865.
— *u. Straw*, Alkali als Peptisator 652f.
— s. auch *Noyes*.
Whittaker, Oberflächenenergie 48, 54.
Wiechowski, Denaturieren durch Druck 841f.
Wiedemann, Elektrosmose 327; Elektrosmose in Schaumlamellen 1100.
— *u. Lüdeking*, Koagulationswärme 862; Quellungswärme 936.
Wiegner, Adsorption von Zucker 268; Zeolithe, Permutite 290f.; Lichtbrechungsvermögen hydrophober Sole 499; Koagulationskeime 604; Milch 838.
— *Magasanik u. Virtanen*, Adsorption in Lösungen mehrerer Stoffe 270.
Wieland, Heinr., Oxydation des Kohlenoxyds 192; Wesen des Oxydationsvorgangs 822f.
— *Herm.*, Vergiftung als Adsorptionsvorgang 1047.
Wiener, Chr., Molekularbewegung 467.
— *O.*, Dicke dünner Metallschichten 428; Stäbchendoppelbrechung 992.
Wigand, Schwefelsol 728.
Will, Quellung u. Triebvorrichtung der Klebkapseln von Coelenteraten 934.
Williams, A. M., Theorie der Gasadsorption 165, 174; Adsorption in Lösungen 241f.
— *u. McKenzie, Liesegang*sche Schichtungen 1009.
Willstätter, Adsorption optisch aktiver Stoffe 321; Platinoxyd bei der Katalyse durch Platinmohr 674.
— *u. Racke*, Reindarstellung des Invertins 1048.
— *u. Stoll*, Schwermetalle in Enzymen 1050.
Wilson, C. T. R., Nebelbildung 1063f.; Nebelbildung durch Radiumstrahlen 1082.
Windisch u. Bermann, Eisenzahl 805; Schaumbeständigkeit 1095.
— *u. Dietrich*, Kapillaraktive und -inaktive Lösungen 83f.; *Traube*sche Regel 91; Oberflächenspannung von Lösungen mehrerer Stoffe 100.
— *u. Ph. Oßwald*, Oberflächenspannung von Lösungen mehrererStoffe 100f.
Winkelblech, Ausschütteln der Micellen 665f.; amphotere Elektrolyte 784.
Winssinger, Sulfidhydrosole 713f.
Winterstein u. Maxim, Konstitution der Saponine 887.
Wintgen, Dichte u. Lichtbrechungsvermögen hydrophober Sole 499f.; Dichte lyophiler Sole 732.
Wislicenus; Adsorption in hydrophilen Solen 738; Vorgänge beim Gerben 1046; Struktur des Holzes 1122.
Witzemann, Braunsteinsole 717.
Wöhler, F., Silbersol 503, 603, 697f.
— *L.*, Oxydation der Kohle 193; Platinoxyde 206; Zinnsäure als Schutzkolloid 820; Zinnverbindungen als Schutzkolloide bei Organosolen 900; Verglühen feiner Pulver 1090.
— *u. Engels*, Molybdän- u. Wolframsäuresole 870.
— *u. Streicher*, Adsorption u. Oberflächengröße 251.
— *Wöhler, T. u. Plüddemann*, Kinetik der Kontaktschwefelsäure 202; Adsorption durch verschiedene Adsorbentien 254.

Wohlers, Hemmung von Reaktionen durch Adsorption 688.
Wolff, J. u. Fernbach, Stärkesole 874f.
— *L. K. u. Büchner*, *Schroeder*sches Paradoxon 925.
Wolski, Tyndallicht in Lösungen 773.
— s. auch *Le Blanc*.
Wood, Tyndallicht von Gasen 1073.
Worley, Oberflächenspannung von Wasser 33; von Lösungen mehrerer Stoffe 99f.; Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Lösungen 103f.
Worthington, Große Tropfen 25; Oberflächenspannung des Wassers 33.
Woudstra, Zähigkeit von Solen 503; Koagulationsgeschwindigkeit u. Zähigkeit 603.
— s. auch *Jorissen*.

Y

Young, S., Opaleszenz beim kritischen Punkt 1074.
— *S. W.*, Keimbildungsgeschwindigkeit 440.
— *u. Pingree*, Kataphoretische Beweglichkeit u. Licht 669.
— *Th.*, Oberflächenspannung 8.

Z

Zahn, Denaturiertwerden von Eiweiß 885.
Zangger, Molekularbewegung 480.
Zawidzki, *Gibbs*sches Adsorptionsgesetz 101.
Zemplén, *Eötvös*sche Regel in Lösungen 106.
Zickendraht, Oberflächenspannung von Schwefel 105f.
Zisch, Zerfall des $Ni(CO)_4$ 203; Haarnickel 1088.
Zlobicki, Oberflächenspannung hydrophober Sole 500; Oberflächenspannung hydrophiler Sole 733.
Zoch, Frl., Permutite, Zeolithe 290.
Zocher, Gestalt der Kolloidteilchen 557; Strömungsdoppelbrechung 562f.; Benzopurpurinsol 563, 568; Röntgenspektrogramme 567; Sole der Kiesel-, Zinn- u. Bleisäure 868; *Liesegang*sche Schichtungen 1015.
Zsigmondy, Begriff des Kolloiden 3; Einteilung der Sole 496; Gehalt der Metallsole 498; Ultrafiltration 518; Immersionsultramikroskop 532; Formeln für Micellen 535f.; Größe der Kolloidteilchen 545f.; Keimverfahren zur Solbereitung 546f.; Goldsole 566, 576, 689f.; Koagulationsgeschwindigkeit 571, 591f.; Anziehung zwischen Micellen 593f.; Theorie der Koagulation 621f.; Vergröberung von Kolloidteilchen 622f.; Entstehung von Goldsolen 630; Temperaturabhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit 640; Hitzebeständigkeit der Goldsole 642; Flüssigkeitshäute in koagulierten Flocken 649f.; Wechselwirkung gleichgeladener Micellen 657; Adsorption von Micellen 662; Ausschütteln der Micellen 666f.; Geschmack von Solen 671; Oxydgehalt der Metallmicellen 708; Sole der Radioelemente 723; Molargewicht von Hämoglobin 765; Goldzahl 809f.; Adsorption von Gelatine an Gold 810; *Cassius*scher Goldpurpur 820; Kieselsäure als Schutzkolloid 821; Kieselsäuresole 860f.; Zinnsäuresole 862f.; Kolloidzustand der Indikatoren 897; Bau der Gele 907f.; Dampfdruck des Kieselsäuregels 912f.; Adsorption an Kieselsäuregel 945f., Goldzahl der Gelatose 964; Spannungen in Gelen 1001; Zustand des Goldes im Glas 1106; schützende Wirkung von Zinnsäure 1112.
— *u. Bachmann*, Ultrafiltration 518;

fädchenförmige Teilchen in Seifensolen 843; Micellengestalt in Seifengelen 997 f.
Zsigmondy, *Bachmann u. Frl. Stevenson*, Dampfdruck nichtelastischer Gele 912 f.
— *u. Glixelli*, Peptisierbarkeit von Zinnsäuregel 864.
Zsigmondy u. Heyer, Sterndialysator 516; Dialyse von Kieselsäuresolen 859.
— *u. Fr. N. Schulz*, Goldzahl 809 f.
— s. auch *Ambronn, Herm., Kirchner u. Siedentopf.*
Zwaardemaker u. Hermanides, Adsorption von Geruchsstoffen 204.

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.