Die Additivität des spezifischen Volums bei Solen.

Von H. R. Kruyt (Utrecht).

(Eingegangen am 17. März 1917)

In seiner Mitteilung über Dichte und Lichtbrechung kolloider Lösungen ist von Robert Wintgen¹⁾ darauf hingewiesen worden, daß man zur Prüfung der Beziehung, die die Additivität des spezifischen Volumens eines Sols zum Ausdruck bringt,

$$v_s = (1 - x) v_M + x v_D$$

die Konzentration x in Gewichtsteilen pro Gewichtsteil Sol auszudrücken hat. (v_s , v_M , v_D bedeuten das spez. Volumen bzw. des Sols, des Dispersionsmittels und der dispersen Phase.) Sowohl seine Untersuchungen wie auch die umgerechneten Ergebnisse anderer Autoren bestätigen den additiven Zusammenhang zwischen den genannten Größen in sehr befriedigender Weise, und da das Beweismaterial sowohl lyophobe wie lyophile Kolloide umfaßt, ließ sich feststellen, daß beide Gruppen sich in dieser Hinsicht in derselben Art und Weise verhalten. Die Untersuchung hat auf zwei weitere Folgerungen geführt. Erstens ergibt sich, daß v_D , berechnet aus v_s und v_M mittelst der linearen Beziehungen, stets kleiner ist als der Wert, den man für die betreffende Substanz in der Literatur angegeben findet auf Grund von Messungen, die mit der reinen Substanz ausgeführt sind.

Man könnte dies der Kompression zuschreiben, die kleine Teilchen infolge der Oberflächenkräfte erleiden, wenn auch ein Anstieg von $d = 2,762$ auf $d = 3,22$ beim Arsenisulfid infolge dieser Ursache nicht sehr wahrscheinlich sein dürfte²⁾.

Es ist indes Vorsicht geboten bei der Benützung von Vergleichswerten für das spez. Ge-

wicht, die der älteren Literatur entnommen sind, man findet dort fast immer zu niedrige Angaben³⁾. Eine Spezialuntersuchung zur Feststellung sicherer Vergleichswerte wäre ohne Zweifel lohnend: diesbezügliche Versuche sind in Vorbereitung.

Die zweite Folgerung, daß nämlich Kolloid-Systeme sich ganz wie wahre Lösungen verhalten, erscheint uns aber ernsten Bedenken unterlegen. Zwar bringt eine kontinuierliche Dispersitätsänderung uns stets aus dem Gebiete der kolloiden Systeme in das der molekular-dispersen, aber dieser Uebergang ist dennoch viel weniger einfach, als die zitierte Abhandlung (und übrigens auch die Kolloidliteratur im allgemeinen) ihn darstellt. Ein richtig gewähltes Vergleichsmaterial liefert dafür dann auch in diesem Zusammenhange sofort den Beweis:

In unserer Fig. 1 ist das spez. Volumen dargestellt als Funktion der Gewichtskonzentration x für ein System AB.

Fig. 1.

v_A bezieht sich auf das spez. Volumen im flüssigen A, v_B auf das des flüssigen B, v_i auf festes B. Wie fast immer der Fall ist, wird $v_A > v_i$ gesetzt. Bei der Temperatur, auf welche sich das Diagramm bezieht, ist A flüssig, B fest in stabilem Zustande, v_B bezieht sich also auf die unterkühlte Flüssigkeit. Könnte man sämt-

¹⁾ R. Wintgen, Kolloidchem. Beihefte 7, 251 (1915).

²⁾ Für ein Quecksilbersol ließe sich schätzungsweise folgende Ueberschlagsrechnung ansetzen: Der komprimierende Oberflächendruck beträgt (in C. G. S.-Einheiten) $2 \frac{\sigma}{r}$. Nun ist σ (Quecksilber-Wasser) = 370 Dynes. Setzen wir die Größe der Teilchen auf $20 \mu\mu$, so ist $r = 10^{-6}$ cm. Der Druck ist dann 740×10^6 Dynes, d. i. ca. 740 Atm. Der Kompressibilitätskoeffizient ist etwa 3×10^{-6} . Die Volumenabnahme beträgt dann ca. 2 pro Mille. Wahrscheinlich ist die Kompressibilität des As_2S_3 der Ordnung der des Quecksilbers nahe gleich, der Dispersitätsgrad ist ungefähr derselbe; die enorme Aenderung ließe sich hier dann nur aus dem sehr großen Wert von σ (Fest-Flüssigkeit) etwa 25000 erklären. Nach dem, was wir darüber wissen aus der abnormen Löslichkeit feinverteilter Stoffe, ist diese Größe gewöhnlich ihrer Größenordnung nach etwa 1000 bis 4000. Wahrscheinlich ist aber $d = 2,762$ für „ As_2S_3 amorph“ (?) unrichtig.

³⁾ Vgl. J. Johnston und L. H. Adams, Zeitschr. f. anorg. Chem. 76, 274 (1912). Diese Autoren konnten einen Einfluß der Korngröße auf das spez. Gewicht nicht nachweisen. Im Zusammenhang mit dem in der vorigen Fußnote Mitgeteilten ist dies leicht zu verstehen, da sie nicht bis auf Teilchen von genügend geringer Dimension herabgegangen sind. Lesenswert ist, was sie über die von Rose angestellten Versuche schreiben, die auch von R. Wintgen zitiert werden.

liche Flüssigkeiten zwischen A und B bei der Versuchstemperatur realisieren, so würde die Kurve $v_A v_B$ das spez. Volumen dieser Gemische darstellen. Im allgemeinen ist diese Kurve derart, daß sie ihre konvexe Seite der Konzentrationsachse zuwendet. Das Mischen ist fast immer von einer Kontraktion begleitet⁴⁾.

Die Gerade $v_A v_B$ stelle graphisch die oben erwähnte lineare Funktion dar. Die Abweichungen von diesem geradlinigen Verlauf, die Volumkontraktion beim Auflösen also, wird somit durch die Distanz zwischen den beiden Kurven dargestellt. Im allgemeinen wird diese Abweichung also zunächst negativ sein; sie wird zunehmen, sodann abnehmen, durch Null gehen und dann einen positiven Wert annehmen. Das Eintreten der Sättigung der Flüssigkeit mit festem B kann inzwischen die Realisierung des letzten Teiles verhindern.

Die von Wintgen zitierten Lösungen von Zucker und NaCl zeigen nun ganz das skizzierte allgemeine Bild. Wintgen hat aber nicht die Kurve $v_A v_B$ zum Vergleich gewählt, sondern eine solche, die keine direkte physikalische Bedeutung hat. Seine Kurve war erhalten durch Ausgleich der auf der Kurve $v_A v_B$ gefundenen Werte in bezug auf eine lineare Interpolationsgleichung. Seine Vergleichskurve (in Fig. 1 von v_A' aus gezeichnet) nimmt infolgedessen ihren Anfang an der Seite von A unterhalb v_A (vgl. die Tabelle auf Seite 265 seiner Abhandlung) und schließt ab, durch Extrapolation, ebenfalls unterhalb v_f ⁵⁾ (vgl. die Tabelle auf Seite 266 l. c.). Infolgedessen liegen die gefundenen Werte zunächst oberhalb dieser Kurve, sodann unterhalb derselben, um schließlich wieder höher zu liegen, gerade wie es sich der Fig. 1 entnehmen läßt. Es ist einleuchtend, daß diese Art und Weise der Behandlung die physikalische Deutung nicht erleichtert, während die Überlegungen, auf welchen Fig. 1 fußt, dies ohne Zweifel tun.

Aus obigem ersehen wir somit, daß das spez. Volumen wahrer Lösungen sich mittelst der Kurve $v_A v_B$, dasjenige kolloider Lösungen mittelst der Kurve $v_A v_f$ beschreiben läßt. Hierbei ist als v_f diejenige Dichte zu nehmen, die dem betreffenden Dispersitätsgrad der Substanz entspricht.

⁴⁾ Vgl. H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte II, 400 ff. (Braunschweig 1904).

⁵⁾ Die Dichten, welche bei Zucker den Werten von v_f und v_f' entsprechen, werden von Wintgen zu 1,61 bzw. 1,58—1,59 angegeben. Hinzugesetzt sei hier, daß v_A nach Schwes (Journ. chem. Soc. 99, 211, 1911) dem Werte 1,515 entspricht.

Ist der dispergierte Stoff eine Flüssigkeit, so wird eine Gerade $v_A v_B$ den Verlauf beschreiben (indessen mit derselben Reserve betreffs v_B , wie soeben für v_f gemacht wurde).

Dieses Ergebnis scheint auf eine paradoxe Folgerung zu führen. Denkt man sich beispielsweise ein Stück As_2S_3 in stets zunehmender Verteilung in Wasser dispergiert, so wird, da v_f mit dem Dispersionsgrad abnimmt, die Kurve des spez. Volumens stets niedriger liegen. Ihre niedrigste Lage entspricht einer molekularen Dispersion. Man könnte aber auch sagen, daß die Kurve $v_A v_B$ sich auf den Zustand molekularer Dispersion bezieht, diese aber liegt zum größten Teil viel höher.

Diese paradoxe Folgerung fällt indes fort, wenn man die Tatsache ins Auge faßt, daß molekulare Dispersion und wahre Lösung nicht adäquate Begriffe sind.

„Molekulare Dispersion“ ist nur die morphologische Beschreibung einer wahren Lösung, sie ist aber unvollständig und nicht energetischer Art. Und gerade darin liegt der Unterschied. In einem dispersen System von As_2S_3 in Wasser ist die freie Energie des dispersen Systems stets größer als die Summe der freien Energien des Wassers und des As_2S_3 in grober Verteilung, während in einem System, wo es sich um wahre Lösung handelt, wie Wasser und Zucker, der umgekehrte Fall vorliegt. Die Kurve $v_A v_B$, die wahre Lösungen charakterisiert, beschreibt somit in dem System $H_2O - As_2S_3$ völlig unrealisierbare Zustände. Auch wenn man ein Stück amorphes As_2S_3 als Ausgangspunkt wählt, würde man für das spez. Volumen gerade Linien erhalten, die zunächst eine Gerade $v_A v_B$ bildend, bei zunehmendem Dispersitätsgrad stets niedriger liegen würden.

Es wäre nicht unwahrscheinlich, daß, falls man die Dispersitätszunahme von solchem amorphem As_2S_3 bis zu molekularen Dimensionen fortsetzen könnte, dieselbe Endkurve erreicht werden würde, die man erhält, wenn man von kristallinischem As_2S_3 ausgeht.

Die erstgenannten Kurven würden sich somit schneller ändern mit dem Dispersitätsgrad. Dieses ließe sich z. B. erklären durch die Annahme, daß der kristallinischen Phase ein geringerer Kompressibilitätskoeffizient zukommt als der amorphen⁶⁾.

⁶⁾ Wie es z. B. beim Kohlenstoff der Fall zu sein scheint. Vgl. Th. W. Richards, Publ. No. 76 of the Carn. Inst. Washington (1907). Es wäre übrigens auch möglich, daß $\sigma_{fl.fl.}$ und $\sigma_{fl.f.}$ bei sehr hohen Dispersitätsgraden sich sehr bedeutend ändern und daß dieser

Der tiefere Grund des Unterschiedes zwischen wahren Lösungen und molekularem dispergierten Kolloid liegt ohne Zweifel in der verschiedenen Wechselwirkung, die die Teilchen der dispergierten Substanz und die des Dispersionsmittels auf einander ausüben. Nimmt man der Einfachheit halber an, daß beide Flüssigkeiten sind (wie es beim Quecksilbersol der Fall ist), so wird der Gegensatz beherrscht von der Frage, ob die größeren Aggregate der beiden Stoffe in dem gewöhnlichen Sinn mischbar sind oder nicht.

Bekanntlich steht dies in engem Zusammenhange mit der Attraktion, die die Molekeln auf einander ausüben, wie sie in der Größe a der van der Waals'schen Zustandsgleichung zum Ausdruck kommt. Für diese binäre Kombination, deren Molekularkonzentration x beträgt, gilt nämlich:

$$a_x = a_1(1-x)^2 + 2a_{1.2}x(1-x) + a_2x^2.$$

Vollkommene Mischbarkeit bei allen Temperaturen liegt vor, falls $a_{1.2} > \sqrt{a_1 a_2}$ ⁷⁾; nur, wenn eine beträchtliche gegenseitige Anziehung zwischen den Molekeln vorhanden ist, tritt dieser Fall ein.

Dies ist nun bei Quecksilber—Wasser nicht der Fall und wahrscheinlich niemals bei Systemen mit Suspensoid-Charakter, wie die lyophoben Systeme es sind.

Diese dispersen Systeme sind dementsprechend labil und bilden sich niemals durch einfaches Zusammenbringen der Bestandteile. In derartigen Systemen lässt sich somit eine Kurve wie $v_A v_B$ nicht realisieren, denn sie beschreibt eine Reihe von wahren Lösungen und ihre Abweichung von der Geraden hängt mit dem Werte von $a_{1.2}$ zusammen.

Es ist demnach leicht einzusehen, daß die lyophoben Kolloide additiven Charakter in bezug auf das spez. Volumen zeigen, während man bei den lyophilen mit Recht ein anderes Verhalten erwarten könnte. Hier ist ja eine Wechselwirkung zwischen dispergierter Substanz und dem Dispersionsmittel eine evidentere Tatsache.

Daß dennoch in den von Wintgen angeführten Reihen ein linearer Zusammenhang zutage tritt, ist der Tatsache zuzuschreiben, daß das von ihm benutzte Material nur das Gebiet der äußerst geringen Molekularkonzentrationen umfaßt. Handelt es sich darum, Ver-

ursache das Zusammenfallen der Limitkurven zuzuschreiben wäre.

⁷⁾ J. D. van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes 2, 41–45 (Leipzig 1900).

gleiche mit wahren Lösungen anzustellen, so genügt es nicht, zwei Lösungen zu vergleichen, die z. B. 3 Gew.-Proz. Rohrzucker bzw. Gelatine enthalten. Wir haben ja soeben darauf hingewiesen, daß die Volumkontraktion in engstem Zusammenhange mit der molekularen Wechselwirkung steht; Gleichheit der Molekularkonzentration ist somit eine erste Bedingung für Vergleichbarkeit.

Welche ist nun die Molekularkonzentration einer 3 Gew.-Proz. Gelatine- bzw. Tanninlösung? Man bedenke, daß eine Lösung, die 1 Molar ist, pro Liter 1 Mol., d. i. als 61×10^{22} , freie Molekeln der gelösten Substanz enthalten muß. Wie groß ist nun in diesem Sinne die Konzentration der Gelatinelösung? Sehr gering, denn sie weist eine merkliche Gefrierpunkterniedrigung nicht auf. Dies ist einleuchtend, wenn man sich auf Grund der Zsigmondy-Bachmann'schen Versuche⁸⁾ eine Vorstellung über die Größe der aktiven Molekeln macht.

Fig. 2

In den flüssigen kolloiden Lösungen befindet man sich also in dem Gebiete äußerst geringer Konzentrationen. In Fig. 2 ist die Mischungskurve der Fig. 1 dargestellt, nunmehr mit molekularen Voluminis v als Ordinaten und Molekularkonzentrationen als Abszissen. Bei der behandelten Untersuchung hat man nur den ersten Teil dieser Kurve, man könnte sagen, die Tangente in v_A ermittelt. Daß es sich aber in den höheren Konzentrationen nicht um eine lineare Abhängigkeit handelt, aber tatsächlich Volumkontraktionen vorliegen, ergibt sich, wenn man die Untersuchung nicht auf der Seite des Lösungsmittels A anfängt, sondern auf der anderen Seite.

⁸⁾ W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 73, 125 (1911).

Dies ist der Fall bei den Quellungsuntersuchungen. Dort hat man denn auch konstatiert, daß bei diesem, für lyophile Kolloide charakteristischen Vorgange tatsächlich eine Kontraktion stattfindet⁹⁾. Auf tensimetrischem Wege findet man dort auch deutlich, daß eine merkliche Molekularkonzentration des zweiten Bestandteils vorhanden ist.

Aus unserer Fig. 2 ersieht man, aus welchem Grunde der extrapolierte Wert von v_B auch hier stets unterhalb dem experimentell ermittelten liegt.

⁹⁾ Ch. Ludeking, Wied. Ann. **35**, 552 (1888). H. Rodewald, Zeitschr. f. physik. Chem. **24**, 193 (1897). J. R. Katz, Diss. (Amsterdam 1917), Kolloidchem. Beihefte **9**, 1 (1917). Die zweifellos komplizierte Deutung dieser Erscheinungen braucht hier nicht weiter diskutiert zu werden.

Zusammenfassung.

Im vorangehenden ist nachgewiesen, daß obwohl die Aenderung des spez. Volumens mit der Konzentration bei lyophilen und lyophoben kolloiden Systemen nicht stark von einer linearen abzuweichen scheint, die physikalische Deutung dieser Erscheinung nicht derart sein darf, daß man beide Erscheinungen als völlig identisch betrachtet. Bei wahren Lösungen ist dieses Vorgehen ein völlig verfehltes. In diesem Zusammenhange wurde die Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, daß „molekulare Dispersion“ und „Zustand wahrer Lösung“ Begriffe darstellen, die sich zwar morphologisch, nicht aber in energetischem Sinne decken.

Utrecht, im März 1917.

van't Hoff-Laboratorium.

Rhythmische Diffusions-Strukturen in Gelatine-Salz-Gallerten.

I. Mitteilung.

Von W. Moeller (Hamburg).

(Eingegangen am 6. April 1917.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich eine Theorie über die sogenannten Liesegangschen Schichtungen entwickelt, welche als Grundlage die Annahme einer Struktur in der Gallerte und die darin eintretenden rhythmischen Veränderungen resp. Bewegungserscheinungen hatte. Zu dieser Theorie gelangte ich auf Grund von Versuchen, welche zeigten, daß Schichtungen auch dann in Gallerten entstehen, wenn nur ein einziges Salz verwendet wird und nicht, wie es bei den bisherigen Versuchen zur Hervorbringung von Schichtungen geschah, zwei verschiedene miteinander reagierende Salzlösungen. Diese Versuche sollen in der folgenden Arbeit näher beschrieben werden.

Die entstehenden Schichtungen erklären sich dabei nach meiner Theorie aus der verschiedenartigen Dichte der Gelatine-Fibrillennetze, indem die in allen verschiedenen Richtungen die Gelatine durchlaufenden Fibrillen zu rhythmischen schraubenförmigen Bewegungserscheinungen angeregt werden. Dadurch treten abwechselnd Vergrößerungen und Verkleinerungen der Zwischenräume in dem Gelatine-Netzwerk ein, die an sich mit dem Abbauprodukt der α -Gelatine, nämlich der β -Gelatine und Gelatose, angefüllt sind. Je nach Dichte der Zwischenräume und Verteilung derselben, lagern sich größere oder kleinere Mengen ausgeschie-

dener Bestandteile der diffundierenden Salze in denselben ab. Gehen die Struktur-Veränderungen in den Fibrillennetzen in rhythmischer Form vor sich, so geschieht demnach auch die Ablagerung der Teilchen resp. Kristalle in rhythmischer Form.

Bei allen diesen früheren Versuchen und auch bei den meinigen erschien die Annahme solcher Gallertstruktur und deren Zusammenhang mit den rhythmischen Erscheinungen zunächst als eine Hypothese, weil die Fibrillennetze der Gelatinegallerte weder vor noch nach der Einwirkung der diffundierenden Salze makroskopisch oder mikroskopisch sichtbar waren. Auch ultramikroskopisch war das fibrillare Netzwerk der Gelatinegallerte selbst nicht zu erkennen, sondern nur die Art der Verteilung der auf den Fibrillen oder in den Zwischenräumen abgedehnten kolloiden Teilchen ließ auf das Vorhandensein einer Struktur und den schraubenförmigen Verlauf der Fibrillen nach der Einwirkung der diffundierenden Salze schließen.

Im folgenden sollen nun Diffusionsversuche in Gallerten wiedergegeben werden, welche nur mit einem einzigen Salz ausgeführt wurden und zwar mit dem für sich allein gegen Gallerte indifferenten Chlornatrium, welches aber unter gewissen Bedingungen eine sehr energische strukturbildende Wirkung auf die Gallerte auszuüben vermag.

¹⁾ Koll.-Zeitschr. **19**, 209 (1916).