Die Bedeutung des Ionenvolumens für die Wirkung von Elektrolyten auf kolloide Systeme.

Von G. R. Mines (Cambridge).

(Eingegangen am 12. Januar 1914.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ zeigte ich, daß eine Anzahl komplexer dreiwertiger Kationen sich bezüglich ihres Vermögens, elektrische Ladungen auf kolloide Oberflächen zu übertragen, von den einfachen dreiwertigen Kationen unterscheidet.

Sowohl einfache dreiwertige Kationen (wie La^{+++}) wie komplexe dreiwertige Kationen (wie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$) erweisen sich bei einer Reihe von suspensoiden oder lyophoben Kolloiden für die Uebertragung elektrischer Ladungen als außerordentlich wirksam; das komplexe Ion ist in jenen Fällen ebenso oder noch wirksamer als das einfache. Bei gewissen Emulsoiden ist aber das komplexe dreiwertige Ion in seiner Wirksamkeit weitaus schwächer als das einfache dreiwertige Ion.

Ich versuchte diese Beobachtungen durch die Tatsache zu erklären, daß das komplexe Ion viel größer als das einfache ist, denn es liegt Grund vor anzunehmen, daß die Ladungsänderung einer Oberfläche durch ein Ion dadurch zustande kommt, daß sich dasselbe an die Oberfläche ansetzt. Die durch das Ion bewirkte Ladungsänderung würde daher abhängen:

1. von der elektrischen Ladung des Ions,
2. von der Adhäsion desselben an der Oberfläche.

Diese Adhäsion beruht auf den elektrischen Kräften und hängt besonders von der Natur der betreffenden Oberfläche (wahrscheinlich von ihrem spezifischen Induktionsvermögen) und der oberflächlichen Ladungsdichte des Ions ab.

Diese Oberflächendichte der Ladung des Ions ist unter der Voraussetzung, daß dieses die Form einer Kugel hat, direkt proportional seiner Wertigkeit und umgekehrt proportional seinem Volumen.

Da einfache und komplexe dreiwertige Ionen dieselbe elektrische Ladung besitzen, das Volumen und daher auch die Oberfläche des komplexen Ions hingegen größer als die des einfachen Ions ist, so ist die Ladungsdichte des komplexen Ions geringer als die des einfachen. Unter der Annahme der Kugelform

der Ionen berechnet sich die Ladungsdichte des komplexen Ions als ungefähr ein Fünftel jener des einfachen Ions. Wenn nun die induzierende Fähigkeit einer Oberfläche gering ist, wird sich das komplexe Ion nicht an dieselbe anlagern, wohl aber kann dies das einfache Ion machen. Dies wäre nach unserer Annahme bei derartigen Substanzen wie Gelatine oder bei den kolloiden Teilchen von ungekochtem Eierklar der Fall. Ist aber das spezifische Induktionsvermögen der Oberfläche größer, so daß das komplexe Ion mit seiner geringen oberflächlichen Ladungsdichte festgehalten werden kann, so wird das komplexe Ion eine ebenso große Ladung auf die Oberfläche übertragen wie das einfache Ion. Dies ist anscheinend der Fall bei den suspensoiden Kolloiden.

Wie ich nun in mehreren Fällen, namentlich bei der Fällung des kolloiden Goldes und der kolloiden Kieselsäure gezeigt habe³⁾, wirkt das komplexe Ion ganz deutlich stärker, als das einfache. Und Untersuchungen noch jüngeren Datums von G. Barger und E. Field⁴⁾ haben dies auch für die Ausflockung gewisser blauer Adsorptionsverbindungen des Jods festgestellt. Diese Verbindungen haben den Charakter von Suspensionskolloiden, und die fällende Wirkung des komplexen dreiwertigen Ions erweist sich als ungefähr doppelt so groß als jene des einfachen dreiwertigen Kations.

Die Frage, ob auch diese Unterschiede auf Unterschiede des Ionenvolumens zurückgeführt werden können, soll den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung bilden. Da das Volumen des komplexen Ions bedeutend größer als das des einfachen ist (eine rohe Berechnung auf Grund der Theorie von W. Barlow und J. Pope gibt an, daß $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ 13 mal größer als La^{+++} ist), so erscheint es klar, daß bei Anwesenheit einer gleichen Menge von Ionen in der Lösung die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens zwischen Ionen und kolloiden Teilchen für das komplexe Ion größer ist.

Betrachtet man die Aneinanderlagerung der Teilchen in einem Sol durch Gruppierung

¹⁾ Uebersetzt von J. Matula (Wien).

²⁾ G. R. Mines, Kolloidchem. Beih. 3, 191 (1912).

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ G. Barger und E. Field, Trans. Chem. Soc. 101, 1394 (1912).

zweier oder mehrerer kolloider Teilchen um ein als Kern fungierendes Ion, wobei eine enge Annäherung von Ion und kolloiden Teilchen wesentlich ist, so erscheint es gleichfalls klar, daß die um das komplexe dreiwertige Ion sich bildende Anhäufung größere Dimensionen erreichen kann als bei einem einfachen dreiwertigen Ion.

Es ist nutzlos über diese Dinge zu spekulieren, solange uns noch eine genauere Kenntnis sowohl der relativen Größen von Ion und kolloiden Teilchen eines Systems, sowie ihrer

relativen Anzahl bei Beginn der Aneinanderlagerung fehlt; ein direkter Beweis für die Hypothese über die Beziehung von Ionenvolum und Fällungsvermögen könnte durch die Untersuchung der relativen Fällungswirkung einer Reihe von komplexen dreiwertigen Ionen verschieden hoher Kompliziertheit auf kolloides Gold geliefert werden. Derartige Ionen könnte man unter den von Werner entdeckten Kobaltaminverbindungen finden.

Cambridge, Dezember 1913.

Ueber die Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit und Ionenvolum.

Von G. R. Mines (Cambridge)¹⁾.

(Eingegangen am 12. Januar 1914)

Die Ionenbeweglichkeit ist zur Erklärung der Wirkungsunterschiede verschiedener Ionen auf kolloide Systeme vielfach herangezogen worden. In der vorhergehenden Mitteilung wurde darauf hingewiesen, daß das Ionenvolum in gewissen Fällen eine Rolle spielen kann. Es ist daher für die Kolloidchemie von Interesse festzustellen, ob diese beiden Faktoren zu einander in Beziehung stehen, oder aber voneinander gänzlich unabhängig sind.

Vergleicht man eine Reihe von Kationen gleicher Wertigkeit, etwa die Alkalimetalle, so ist bekannt, daß sich die größten Glieder der Reihe am raschesten bewegen. So zeigt sich in der Reihe Li, Na, K, Rb, Cs eine kontinuierliche Zunahme des Atomgewichtes und demnach auch eine Zunahme der Anzahl der in dem Ion enthaltenen Elektronen; unter der Voraussetzung der Kugelform der Ionen nimmt also auch das Volum in gleicher Weise zu. Jedes dieser Ionen führt die nämliche elektrische Ladungseinheit mit sich und erleidet demnach in einem elektrischen Felde die gleiche Kraftwirkung. Wie sich aber aus der elektrischen Leitfähigkeit ergibt, ist die Wanderungsgeschwindigkeit für Cs am größten, für Li am geringsten. Dasselbe gilt auch für die Diffusionsgeschwindigkeit dieser Ionen in freier Lösung oder in Gallerten. In diesem Falle muß auch die Treibkraft immer die gleiche sein: nämlich die Abstoßung zwischen den Ionen, die alle ähnliche Ladungen führen. Der einzig mögliche Schluß ist der, daß die Ionen bei ihrer Wanderung durch die Flüssigkeit verschiedenen Widerstand erfahren, und daß dieser Wider-

stand am größten beim Lithium, am geringsten beim Cäsium ist. Die Erklärung dieser merkwürdigen Tatsache, daß gerade das kleinste Ion dem größten Widerstand begegnet, wird allgemein durch die Annahme gegeben, daß alle diese Ionen, etwa mit Ausnahme des Cs, von einer Schicht von Wassermolekülen umgeben sind, die ihnen mehr oder weniger fest angelagert ist und daß jene Wassermoleküle um das Li-Ion dichter angehäuft sind als um das Na-Ion usw.

Auf diese Weise ist der wirklich bewegte Komplex im Falle des Li-Ions am größten, hingegen beim Cs-Ion am kleinsten.

Es ist nun ein Vergleich der Ionenbeweglichkeiten der einfachen und komplexen dreiwertigen Ionen, deren Eigenschaften es uns ermöglicht haben, gewisse Unterscheidungen zwischen suspensoiden und emulsoiden Kolloiden zu treffen, die unmittelbar eine einfache Erklärung oder Schutzwirkung gestatten²⁾, von Interesse.

Im folgenden finden sich einige Messungen der spezifischen Leitfähigkeiten derartiger Salzlösungen verzeichnet:

Spezifische Leitfähigkeiten bei 18°C.

Konzentration	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ K	Ce Cl_3 K
m/20	0,0125	0,01165
m/40	0,00689	0,00626
m/80	0,00397	0,00368
m/160	0,00214	0,00210
m/320	0,00113	0,001135
m/640	0,000596	0,000643
m/1280	0,000302	0,000318
m/2560	0,000153	0,000176

¹⁾ Uebersetzt von J. Matula (Wien).

²⁾ G. R. Mines, Kolloidchem.-Beih. 3, 191 (1912).