

Tabelle III

Nr.	Ba Cl ₂ ccm	H ₂ O ccm	K ₂ SO ₄ ccm	H ₂ O ccm	KMnO ₄ ccm	Ges.- Volum	abpip. ccm	gebr. Thios.	gebr. Thios. vor A.	gebr. Thios. nach A.	Diff.
1	10	35	10	35	10	100	50	4,76	10,06	9,52	0,54
2	10	80	10	80	20	200	100	9,95	20,13	19,9	0,23
3	10	170	10	170	40	400	200	19,99	40,26	39,98	0,28
4	10	260	10	260	60	600	150	14,98	60,39	59,92	0,47

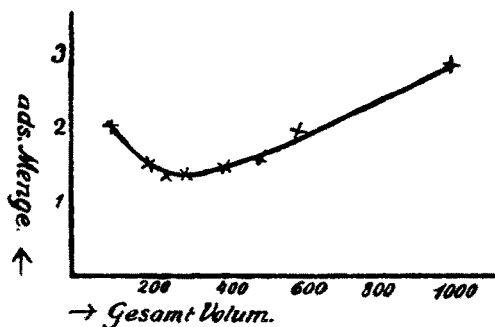


Fig. 2

naugigkeit beanspruchen kann wegen der Multiplikation der Analysenresultate, und ich betrachte es eigentlich als einen Zufall, daß wiederholte Bestimmungen ziemlich genau dasselbe Resultat ergeben haben.

Bei diesen Versuchen wurde das Adsorbendum immer vor der Bildung des Niederschlages zugesetzt. Bei der untenstehenden Versuchsreihe wurde BaSO₄ gefällt, 5 Minuten geschüttelt, hernach $\frac{1}{10}$ des Gesamtvolumens $c \frac{n}{10}$ KMnO₄ zugesetzt, das Ganze wieder 10 Minuten geschüttelt und 10–15 Minuten in Ruhe gestellt, nach welcher Zeit die obenstehende klare Flüssigkeit zur Titration abpipettiert wurde.

Es geht aus Tabelle III und der Kurve, Fig. 3, hervor, daß nach dieser Methode die Adsorption eine viel geringere ist; das Minimum

aber wird bei der obengenannten Konzentration wiedergefunden.

Die Studien über ähnliche Gegenstände werden fortgesetzt.

Dr. Wo. Ostwald machte mich freundlichst¹⁾ auf H. E. Wohler's Arbeit aufmerksam. Durch meine Uebereinstimmung mit P. P. von

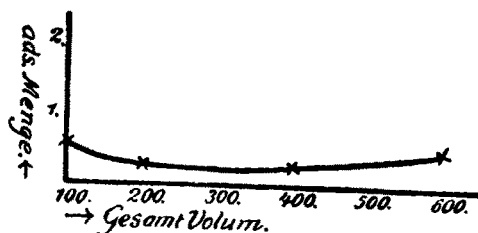


Fig. 3

Weimarn und auf den stetigen Verlauf meiner Kurven gestützt, glaube ich, daß eine Titrieranalyse, ohne irgendwelche komplizierten Operationen, hier, wo die Gewichtsanalyse versagt, brauchbar ist.

Es ist meine Hoffnung, daß es auf diesem Wege, eventuell durch eine glücklichere Wahl des Adsorbendums, gelingen wird, die Abhängigkeit der Adsorption vom Dispersitätsgrade des Adsorbens ausfindig zu machen.

Kopenhagen, September 1910.
Chem. Laboratorium der polytechn. Lehranstalt.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **59**, 203 (1908).

Die Viskosität der Dispersoide.

Von Emil Hatschek, London.

(Eingegangen am 8. Oktober 1910)

I. Suspensioide.

Die in der kolloidchemischen Literatur zu findenden allgemeinen Angaben über die Viskosität der Dispersoide und besonders über den, in dieser Hinsicht bemerkbaren, sehr bedeutenden Unterschied zwischen Suspensoiden und Emulsoiden sind im folgenden als

bekannt vorausgesetzt. Die Einteilung in diese beiden Klassen stützt sich sogar zum Teil auf eben diesen Unterschied, und man kann auch den Betrachtungen, die dazu führen, die Emulsioide als Systeme mit zwei flüssigen Phasen anzusehen, einen hohen Grad von Beweiskraft keineswegs absprechen. Nichts-

destoweniger ist es als ein Mangel in der ganzen Systematik der Dispersoide zu bezeichnen, daß bisher eine mathematische Behandlung des Problems fehlt. Im folgenden ist daher ein Versuch gemacht, diese Lücke zu füllen und einen Ausdruck für die Viskosität eines Dispersoids abzuleiten. In erster Reihe sei die Untersuchung auf ein Suspensoid beschränkt.

Wir betrachten in üblicher Weise ein Flüssigkeitsprisma (Fig. 1) vom Querschnitte = Flächeneinheit, zwischen zwei parallelen Platten, von

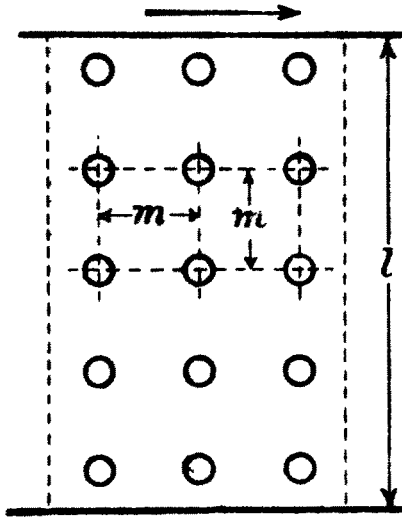


Fig. 1

denen eine fest steht, während die andere sich mit konstanter Geschwindigkeit in sich selbst verschiebt. Ist der Plattenabstand l , die Geschwindigkeit v und der Viskositätskoeffizient η , so besteht für eine homogene Flüssigkeit die bekannte Grundgleichung:

$$T = \eta \frac{v}{l} \quad (1)$$

in der T der Zug ist, der ausgeübt werden muß, um die obere Platte mit der Geschwindigkeit v zu bewegen. Die in der Zeiteinheit geleistete Arbeit ist demnach:

$$A = \eta \frac{v^2}{l} \quad (2)$$

Es seien nun in der homogenen Flüssigkeit kleine sphärische feste Teilchen vom Radius a suspendiert. Einfachheit halber sei angenommen, daß dieselben in gleichen Abständen voneinander an den Ecken eines, den Raum füllenden Würfelsystems angeordnet sind; der Abstand, resp. die Kantenlänge des Würfels sei m . Wird nun die Flüssigkeit in der oben angegebenen Weise bewegt, so wächst be-

kanntlich die Geschwindigkeit von der unteren zur oberen Platte gleichförmig. Es folgt daher, daß die Geschwindigkeit am oberen Pole größer ist, als am unteren eines Teilchens, oder, mit anderen Worten, daß der Mittelpunkt des Teilchens sich gegen die umgebende Flüssigkeit verschiebt. Die Geschwindigkeit dieser Verschiebung ist offenbar:

$$v' = \frac{v a}{l} \quad (3)$$

Der Zug, der notwendig ist, um ein kleines sphärisches Teilchen mit der Geschwindigkeit v' in einer Flüssigkeit zu verschieben, ist nach der bekannten Stokes'schen Formel:

$$t = 6 \eta \pi a v' = 6 \eta \pi a^2 \frac{v}{l} \quad (4)$$

und demnach die in der Zeiteinheit bei Verschiebung eines Teilchens geleistete Arbeit

$$a = 6 \eta \pi a^3 \frac{v}{l} \cdot \frac{v a}{l} = 6 \eta \pi a^3 \frac{v^2}{l^2} \quad (5)$$

In dem von uns betrachteten Flüssigkeitsprisma, dessen Grundfläche gleich der Flächeneinheit, und dessen Höhe l ist, sind

$$\frac{1}{m^3} \times \frac{1}{m} = \frac{1}{m^3}$$

Teilchen enthalten. Die bei der Verschiebung sämtlicher Teilchen verbrauchte Arbeit ist somit:

$$A_1 = 6 \eta \pi a^3 \frac{v^2}{l^2} \cdot \frac{1}{m^3} = 6 \eta \pi \frac{a^3}{m^3} \cdot \frac{v^2}{l} \quad (6)$$

Die Gesamtarbeit bei der Deformierung der Flüssigkeit ist nun offenbar die Summe aus den beiden Arbeiten, d. i. der zur Scherung der Flüssigkeit selbst, und der zur Verschiebung sämtlicher Teilchen erforderlichen, also:

$$\begin{aligned} A_2 &= A + A_1 = \eta \frac{v^2}{l} + 6 \eta \pi \frac{a^3}{m^3} \frac{v^2}{l} \\ &= \eta \frac{v^2}{l} \left(1 + 6 \pi \frac{a^3}{m^3} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

Der Ausdruck in der Klammer enthält die Variablen v und l nicht, sondern nur die zwei, das Dispersoid bestimmenden Parameter, a und m , d. i. Teilchengröße und mittlerer Abstand derselben. Er ist somit für ein gegebenes System konstant, und die Gleichung hat die allgemeine Form der Grundgleichung (2). Man kann demnach das Produkt aus η und dem Ausdruck in der Klammer als die Viskosität oder „Pseudoviskosität“ des Dispersoids auffassen und schreiben:

$$\eta' = \eta \left(1 + 6 \pi \frac{a^3}{m^3} \right) \quad (8)$$

Der Quotient $\frac{a^3}{m^3}$ ist ein Volumsverhältnis.

Bezeichnet man das Verhältnis
Volumen von fester Substanz

Gesamtvolumen

mit f , so besteht die folgende Beziehung:

$$\frac{4\pi}{3} \frac{a^3}{m^3} = f \qquad \frac{a^3}{m^3} = \frac{3f}{4\pi} \quad (9)$$

Setzt man diesen Wert für $\frac{a^3}{m^3}$ (oder $a^3:m^3$) in die Gleichung (8) ein, so erhält man endlich für die Viskosität des Dispersoids den folgenden einfachen Ausdruck:

$$\eta' = \eta \left(1 + \frac{9}{2} f \right) \quad (10)$$

Es ergibt sich demnach das sehr bemerkenswerte Resultat, daß der Zuwachs an Viskosität dem Prozentsatz von fester Substanz proportional, von Teilchengröße und -abstand — also vom Dispersitätsgrade — aber unabhängig ist.

Vorausgesetzt ist hierbei, daß die Teilchendurchmesser innerhalb der Grenzen liegen, zwischen welchen die benützte Stokes'sche Formel gültig ist; ferner, daß die Teilchen einander nicht berühren, und daß genügende Flüssigkeitsquerschnitte vorhanden sind, um die Beweglichkeit der flüssigen Phase nicht zu beeinträchtigen. Ferner ist ein Faktor vernachlässigt, nämlich der Ausfall an Arbeit, der dadurch entsteht, daß die von festen Teilchen ersetzten Flüssigkeitsvolumina nicht ebenso wie der Rest der flüssigen Phase abgesichert werden. Dieser Faktor ist aber sehr gering, und da eine einfache Betrachtung ergibt, daß er dieselben Dimensionen hat, wie der Ausdruck in der Klammer (Gleichung 8), so hat er auf das Hauptmoment keinen wesentlichen Einfluß.

Wählt man, um sich von den Zahlenwerten eine Vorstellung zu bilden, z. B. einen (Volums-) Gehalt von 10 Proz. fester Substanz, so wächst die Viskosität des Dispersoids auf 1,45 des ursprünglichen Wertes. Dieser Zuwachs entspricht also ungefähr dem, der bei einer Temperaturerniedrigung von 10—15° bei vielen homogenen Flüssigkeiten eintritt, und ist wohl sehr gering zu nennen. Dies stimmt auch ganz mit erfahrungsmäßig bekannten Erscheinungen, nicht nur bei kolloiden Lösungen, sondern bei viel gröberen Suspensionen. Jedem, der z. B. mit Filtrerrückständen gearbeitet hat, ist es wiederholt aufgefallen, wie wenig Wasser

man einem anscheinend festen Kuchen von Eisenhydroxyd oder selbst Kalziumkarbonat zuzusetzen braucht, um eine ganz leichtbewegliche Flüssigkeit zu erhalten.

Die Grenze für die Anwendbarkeit der Formel (10) ergibt sich daraus, daß Kugeln in engster Berührung — wobei jede Kugel zwölf andere berührt — ca. 74 Proz. des sie enthaltenen Raumes einnehmen. Um die gegenseitige Berührung, die der Ableitung widerspricht, zu vermeiden, und um einen genügenden Flüssigkeitsquerschnitt in allen Schichten vorzusehen, muß aber der Grenzgehalt viel tiefer gewählt werden, als 74 Proz. Nimmt man, um sicher zu gehen, 40 Proz. als Grenze, so wächst hiermit die Viskosität auf das 2,8 fache an. Da es nun sehr zahlreiche Kolloide gibt, von denen ein bedeutend geringerer Prozentsatz ausreicht, um die Viskosität in sehr beträchtlich höherem Maße zu erhöhen, so folgt unmittelbar, daß dieselben nicht als feste disperse Teilchen vorhanden sein können; um so zwingender, als selbst ein etwa anzunehmender sehr hoher Dispersitätsgrad ohne Einfluß ist. Man ist demnach zu dem Schlusse gezwungen, daß die disperse Phase nicht in festem Zustande vorhanden ist, doch ist dies allein noch nicht genügend, wie eine weitere Betrachtung des schematischen Schnittes in Fig. 1 sofort ergibt. Nimmt man nämlich die Teilchen als flüssig an, so wird an der ganzen Ableitung nichts Wesentliches geändert. Dieselben sind nun deformierbar, doch wirkt dem von der geschlossenen Phase ausgeübten Schube die Grenzflächenspannung an der Teilchenoberfläche, sowie die Viskosität des letzteren entgegen. Soweit es diese beiden Faktoren zusammen gestatten, verzerrt sich das Teilchen zu einem Ellipsoide, dessen horizontale Schnitte Kreise sind. Eine Vermehrung der geleisteten Arbeit findet aber nur insofern statt, als ein solches Ellipsoid der Verschiebung einen größeren Widerstand bieten mag, als eine Kugel; die Verzerrung und die dabei entwickelte Grenzflächenarbeit findet nur einmal statt, und bewirkt somit nur eine Verzögerung in der Fortpflanzung der Bewegung durch sukzessive Schichten, aber keinen weiteren Zuwachs der Verschiebungsarbeit. Eine wesentliche Abweichung von der sphärischen Form, und somit von der Stokes'schen Formel, kann aber bei den hohen Drucken, die zur Deformation kleiner Emulsionsteilchen nötig sind, kaum stattfinden, und man kommt zu dem weiteren Schlusse, daß bei hochviskosen

Emulsionen oder Emulsoiden noch ein anderer Faktor entscheidend sein muß, nämlich ein bestimmtes Phasenverhältnis. Der Gehalt an disperser Phase muß ein derartiger sein, daß die für die Formel vorausgesetzte freie Beweglichkeit der geschlossenen Phase nicht mehr vorhanden ist, muß sich also einem Prozentgehalte von 74 Proz. disperser Phase nähern, oder diese Zahl sogar wesentlich überschreiten.

Wenn dies der Fall ist, so tritt an die Stelle der Verschiebung paralleler Schichten der geschlossenen Phase eine verhältnismäßig sehr bedeutend größere Verschiebung in den dünnen Lamellen derselben, welche die Teilchen der dispersen Phase voneinander trennen. Eine eingehende Analyse der Vorgänge bei einem derartigen Dispersoide soll in einem weiteren Artikel gegeben werden.

Kolloidchemie und Photographie.

Von Lüpbo-Cramer.

(Eingegangen am 8. Oktober 1910)

(Wissenschaftl. Laboratorium der Dr. C. Schleußner Aktiengesellschaft zu Frankfurt a. M.)

V. Ueber die Adsorptionsnatur der Photohaloide.

Als 1899 R. A b e g g¹⁾ die Silberkeimtheorie des latenten Lichtbildes wieder neu zu stützen suchte, teilte er die Beobachtung mit, „daß durch Baden exponierter Platten in verdünnter Salpetersäure der entwickelbare Lichteindruck nahezu verschwindet“. Von J. M. E d e r²⁾ wurde dagegen festgestellt, daß das latente Bild durch Behandlung mit Salpetersäure, wenn auch geschwächt, so doch nicht ganz zerstört wird.

Seit jener Zeit wurde stets fast ausschließlich von demjenigen Teile des latenten Bildes gesprochen, der durch Behandlung auch mit starken Oxydationsmitteln seine Entwickelbarkeit nicht verliert. Daß der Lichteindruck auch schon durch verdünnte Salpetersäure usw. insofern „geschwächt“ wird, als er einer erheblich verlängerten Entwicklung bedarf, was doch immerhin auch eine Veränderung der Substanz des latenten Bildes beweist, wurde fast durchgängig unberücksichtigt gelassen. Und doch ist, wie ich in einer früheren Arbeit³⁾ ausgeführt habe, jener lösliche Teil des latenten Bildes von der größten Bedeutung für den Entwicklungsprozeß, was der „Albert-Versuch“ und seine Varianten, die scheinbare Umwandlung der Substanz des solarisierten Bildes in die des normalen durch Oxydationsmittel⁴⁾ und mehrere andere Reaktionen des Lichtbildes unzweifelhaft beweisen. Bei den synthetisch hergestellten Photohaloidschichten liegen ganz analoge Verhältnisse vor. Photochlorid- und Photobromidgelatine sind nur solange der leichten Reduktion durch den Entwickler zu-

gänglich, als noch Spuren von nicht fest adsorbiertem Silber zugegen sind. Sobald eine Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure, starker Chromsäure usw. alles überhaupt entfernbare Silber weggelöst hat, verliert das Photohaloid seine leichte Entwickelbarkeit und es ist wieder möglich, auf diesen Schichten Lichtbilder herzustellen, die sich entwickeln lassen, bevor noch das an sich so viel schwerer reduzierbare ursprüngliche Photohaloid sich beginnt zu schwärzen. Nicht nur die durch Belichtung erzeugten, sondern auch die durch Adsorption gewonnenen Photohaloide sind also zum Teil gegen Silberlösungsmittel beständig; da aber ihre Entwickelbarkeit durch jene Agenzien beeinträchtigt wird, so ist auch ein Teil gelöst worden.

Es ist nun von besonderem Interesse, daß bei der synthetischen Herstellung der Photobromide durch gemeinsame Ausflockung der Hydrosol von AgBr und Ag und nachfolgende Behandlung mit Salpetersäure bestimmter Konzentration, die aber noch freies Silber mit Leichtigkeit löst⁵⁾, unabhängig von der verwendeten Menge an kolloidem Silber sich stets Photobromid bildet, das leicht entwickelbar ist. Es wird also nicht etwa, wenn man Bromsilbersol mit sehr wenig kolloidem Silber zusammen ausflockt, dieses wenige kolloide Silber vollständig fest adsorbiert, sondern auch in diesem Falle wird, ebenso wie bei Gegenwart größerer Mengen von Ag, nur ein Teil fest adsorbiert, ein anderer ist durch das Silberlösungsmittel entfernbare. Diese Verhältnisse lassen sich auch unabhängig von dem photographischen Entwicklungsprozeß verfolgen. Ein Bromsilberhydrosol aus 20 g AgNO₃ mit einem Gesamt-

¹⁾ Arch. f. wiss. Photogr. 1, 16 (1899).

²⁾ Eder's Jahrb. f. 1900, 80; später eingehender in „Photochemie“ Halle 1906, 282.

³⁾ Photogr. Korresp. 1909, 493; 1910, 128.

⁴⁾ Photogr. Wochenbl. 1910, 81.

⁵⁾ Vgl. Photogr. Korresp. 1909, 397, 415, 526.