bleibt die Suspension im ersten Fall granuliert; das Präzipitat hat ein kleineres Volum als die locker gebildete Masse im letzteren Fall.

Berechnet man die gleichzeitige Teilchengröße (Radius r) für Tripel in

Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aether, Glyzerin, so ergab sich aus der Stokes'schen Formel in bezug auf die Systeme $r \times 10^6 =$

9	190	180	200	50 cm.
---	-----	-----	-----	--------

Es kommt mit anderen Worten jedem System eine bestimmte endliche Körpergröße zu. Diese Größe habe ich die kritische Schale genannt, und zwar muß dieselbe mit der Bedingung minimaler potentieller Energie verträglich sein; oder mit anderen Worten, bei wachsender Körpergröße nimmt die potentielle Energie des Systems fest/fest ab, während zugleich die potentielle Energie des Systems fest/flüssig zunimmt. Daher existiert eine gewisse Gleichgewichtsgröße, bei welcher sowohl bei Abnahme wie bei Zunahme der Körpergröße die potentielle Energie zunimmt.

Eigentümlich ist, daß im Falle des Wassers die Kapillaroberflächen infolge der granulierten Suspensionen, trotz der großen Oberflächentension der Flüssigkeit, am größten sind. Diese Kräfte kommen also nicht in Betracht.

4. Kinetisches. Die Kleinheit der Tripelkörperchen in Wasser deutet in der Tat auf ein wunderbar empfindliches Experiment hin; da die Teilchen mikroskopisch unsichtbar waren, mußten sie weniger als 10^{-10} mg wiegen. Gemäß der obigen Größe würde das Gewicht nur 10^{-11} mg betragen.

Es müssen aber noch viel kleinere Partikelchen vorhanden sein, weil bei reinem Wasser selbst nach der Hauptsedimentation die Flüssigkeit gewöhnlich dauernd trübe bleibt. Ich habe dann gefragt, ob die Teilchen nicht überhaupt kleiner sein mögen, als dies nach der Stokes'schen Formel zu schließen sei. Bei sehr kleinen Partikelchen wäre nämlich die innere Reibung nicht als konstante Kraft, sondern als mit der Zeit veränderlich anzusehen. Man könnte daher einen Mechanismus annehmen, welcher der Clausius'schen Theorie der elektrolytischen Leitung entspricht. Ist ein Teilchen so klein, daß die Wirkung der Schwere im Vergleich zur mittleren Reibung kaum merkliches Sinken zu befördern vermag, so könnte dies dennoch bei zeitlich variabler innerer Reibung eintreten. Denn die stets vorhandene Schwere würde eben dann merklich einwirken, wenn die Reibung sich zeitlich den Minimumwerten nähert. Auf diese Weise ließe sich die Sedimentationsgeschwindigkeit als größer als der Körpergröße entsprechend auffassen. Ferner würde diese gewissermaßen kinetische Reibung es mit sich bringen, daß vermöge der Schirmwirkung zweier benachbarter Teilchen bei heftiger Molekularbewegung (also bei Temperaturzunahme) die Teilchen sich eher zusammenfügen und vergrößern, also rascher ausfallen. In analoger Weise könnte man schließlich die starke Wirkung sehr verdünnter Elektrolyte erklären.

Natürlich fehlt es bei Hypothesen dieser Art in quantitativer Beziehung an jeglichen Anhaltspunkten. Sie schienen mir aber zur Zeit, als die Versuche gemacht wurden, bemerkenswert.

Elektrophoretische Beobachtungen.

Von A. Reyhler (St. Nicolas).

(Eingegangen am 12. Juni 1911)

1. Lampenruß.

Lampenruß ist nicht ohne weiteres in Wasser suspendierbar. Ein leicht benutzbares Pulver wird jedoch erhalten, wenn das käufliche Schwarz mit mäßig-starker Chromsäuremischung digeriert oder mit alkoholischer Natronlösung gekocht und in beiden Fällen gründlich ausgewaschen wird.

Eine Suspension α von mit Chromsäure vorbehandeltem Ruß lieferte bei der Analyse folgende Zahlen: 0,25 g Verdampfungsrückstand, 0,0035 g Asche (Cr_2O_3) und 0,0033 g H_2SO_4 pro 100 ccm.

Eine Suspension β von mit NaOH „entfettetem“ Schwarz hinterließ bei der Verdampfung von 100 ccm 0,593 g eines nur sehr wenig Alkali enthaltenden Rückstandes.

Beide Mischungen erwiesen sich als sehr beständig und flockten nicht aus, wenn sie durch Zusatz von titrierten Kalilösungen schwach alkalisiert wurden.

Zu den Ueberführungsversuchen wurde der Coehn'sche Apparat benutzt¹⁾, nämlich ein

¹⁾ A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 652 (1909).

U-Rohr mit zwei breitgebohrten und auf gleicher Höhe stehenden Hähnen. Nur wurden die offenen Schenkel etwas länger genommen und nicht weit von ihrem Außenende durch ein horizontales Rohr miteinander in Verbindung gestellt. — Die Elektroden waren flache Platinspiralen mit lackierten Zuleitungsdrähten und lagen (mit horizontaler Fläche) in einer Entfernung von 1 cm von den Hähnen.

Im gebrauchsfertigen Apparat, also gerade vor dem Öffnen der Hähne und der Durchscheidung des elektrischen Stromes befanden sich die folgenden Flüssigkeitsschichten aufeinander gelagert:

In der unteren Röhrenkrümmung und in den Hähnen: die zu prüfende mehr oder weniger alkalisierte schwarze Suspension (Dimensionen des eingenommenen Raumes 0,8 cm Durchmesser, 14 cm Länge).

In den beiden Schenkeln: 2,5 bis 2,6 cm einer klaren KOH-Lösung, deren Alkalinität derjenigen der Suspension nahezu gleich war, und eine Wassersäule von passender Höhe.

Es konnte nun auf zweierlei Weise verfahren werden:

1. Die Wassersäulen waren nur 7 cm hoch, und blieben voneinander getrennt (die beiden Niveaus waren mittels eines kleinen Hebbers ausgeglichen).

2. Die Wassersäulen wurden etwas höher genommen und liefen durch das Verbindungsrohr ineinander über; so daß ein kreisförmiges System dastand von geschichteten Flüssigkeiten.

In elektrischer Hinsicht waren die beiden Arbeitsweisen nicht sehr verschieden, denn die Leitfähigkeit der schon nach 1 vorhandenen Strombahn war allenfalls 10 bis 100 Mal größer als diejenige des nach 2 hinzukommenden (oberen) Weges. Und doch zeigte sich die Versuchsanordnung auf die elektrophoretischen Erscheinungen von entscheidendem Einfluß.

1. Erstes Verfahren, ohne Wasser im oberen Verbindungsrohr:

a) Suspension α alkalisiert bis zur Normalität $\frac{1}{1100}$; überschichtet mit KOH $\frac{1}{1100}$ normal, und mit Wasser. — $E = 18$ Volt, $R = 335\,000$ Ohm, $I = 0,05$ Milliampère²⁾.

Anodisches Ansteigen (sehr deutlich, ohne vorangehende Wolke):	Kathodisches Sinken:
8 mm in 1 Std. 9 Min.;	13 mm, ein wenig nebelig, in 1 Std. 9 Min.;
10 mm (bis zur Anode) in 1 Std. 33 Min.	18 mm in 1 Std. 33 Min.

b) Suspension β alkalisiert $\frac{1}{410}$ normal; überschichtet mit KOH $\frac{1}{410}$ normal, und mit Wasser. — $E = 3$, $R = 49\,250$, $I = 0,06$.

Anodisches Ansteigen: 2 mm in 1 Std. 49 Min.; 4,5 mm in 4 Std. 10 Min.; 5 mm in 5 Std. 15 Min.	Kathodisches Sinken: 3 mm in 5 Std. 15 Min.
--	---

2. Zweites Verfahren, mit Wasser im oberen Verbindungsrohr:

a) Suspension α alkalisiert $\frac{1}{1100}$ normal; überschichtet mit KOH $\frac{1}{1100}$ normal, und mit Wasser. — $E = 18$, $R = 335\,000$, $I = 0,05$; oberer Widerstand $R' = 5307\,000$.

Anodisches Sinken: 5 mm in 1 Std. 20 Min.	Kathodisches Ansteigen: 10 bis 11 mm in 1 Std. 20 Min. (etwas nebelig, bis zur Kathode).
---	--

b) Suspension β alkalisiert $\frac{1}{410}$ normal; KOH $\frac{1}{410}$ normal, und Wasser. — $E = 4,5$, $R = 49\,250$, $I = 0,09$; $R' = 5290\,000$.

Anodisches Sinken (sehr langsam): 2 bis 2,5 mm in 2 St.	Kathodisches Ansteigen: 3 mm in 55 Min. (ein nebeliger Streifen reicht schon bis zur Kathode); 5 mm in 1 Std. 30 Min.; 5 bis 4,5 mm in 2 Std.
---	---

Die Umkehrbarkeit der Elektrophorese mittels der angegebenen Abänderung der Versuchsanordnung kann man sich folgenderweise verständlich machen.

Erstes Verfahren. — Die Elektrolyse bewirkt den Transport von KOH-Molekülen von der Anode nach der Kathode, und jedes diese Moleküle ist bestrebt, seinen Anteil Lösungsmittel mit sich zu nehmen. Es entsteht dadurch ein Bündel von Wasserströmungen, welche sich zwischen die suspendierten Teilchen hindurchschieben und nur durch Reibung diese Teilchen einigermaßen mitreißen. Die Bewegung des Rußes würde demnach kathodetisch ausfallen, wenn nicht die kathodische Anhäufung des Wassers eine Störung des hydrostatischen Gleichgewichtes und einen dieses Gleichgewicht wieder herstellenden Gegenstrom zur Folge hätte. Dieser Strom ist nun von rein mechanischer Art und stößt (als ein Ganzes) alles vor sich, was sich zwischen den Elektroden befindet. Und da er, hinsichtlich der Suspension, den oben erwähnten Reibungseffekt mehr wie kompensiert, so wird

²⁾ Anfängliche Stromstärke.

die sichtbare Bewegung des Schwarzes anaphoretisch.

Zweites Verfahren. — Die Vorgänge bleiben im Grunde dieselben. Nur ist jetzt im kreisförmig geschlossenen System die Wiederherstellung des hydrostatischen Gleichgewichts wenigstens teilweise der Beweglichkeit der oberen Flüssigkeitsschichten zu verdanken. Im unteren Halbkreise wird deshalb der Gegenstrom geschwächt, eventuell in solchem Maße, daß er den elektrolytischen Reibungseffekt nicht mehr überkompensiert, und die Suspension kataphoretisch wandern läßt.

Es wurde stillschweigend die Annahme gemacht, daß die suspendierten Teilchen sich passiv verhalten und an den elektrolytischen Vorgängen keinen direkten Anteil nehmen. Der Lampenruß scheint aber mit schwach sauren Eigenschaften begabt zu sein, vermöge deren er seinen Transport nach der Anode bevorzugt. Diese Tendenz kommt jedoch nur bei den allerschwächsten Alkalinitäten ($\frac{1}{11000}$ normal), bei denen die Beobachtung der Tatsachen durch die häufig stattfindenden Ausflockungen erschwert wird, mehr oder weniger zur Geltung.

2. Arsentrisulfid.

Die elektrolytische Selbstwanderung einer Suspension stellt sich viel deutlicher heraus, wenn es sich um einen Stoff handelt, der, wie die sulfarsenige Säure mit einem ausgesprochen chemischen Charakter versehen ist.

Die Pseudolösung enthielt 0,091 Mol $\text{As}_2\text{S}_3\text{H}_3$ oder $\text{As}_2\text{S}_3\text{H}$ im Liter. Sie wurde verwendet so wie sie war, oder auch schwach alkalisiert (bis zum Gehalte von $\frac{1}{11000}$, $\frac{1}{1100}$ oder $\frac{1}{410}$ KOH im Liter). Im Apparat wurde sie überschichtet mit Wasser allein, oder mit Kalilösung ($\frac{1}{11000}$, $\frac{1}{1100}$ $\frac{1}{410}$ norm.) und Wasser.

Nach der ersten Arbeitsweise (ohne Wasser im oberen Verbindungsrohr) bewirkten Ströme von 0,02 bis 0,05 Milliampère stets eine sehr deutliche Anaphorese, deren Schnelligkeit bei den geringsten Alkalikonzentrationen am größten war. Nach der zweiten Methode (mit Wasser im oberen Rohr) wurde bei den schwächsten Alkalinitäten ($\frac{1}{11000}$) das anodische Steigen der gelben Lösung nur wenig modifiziert, das kathodische Sinken jedoch sehr verlangsamt. Bei den stärkeren Alkaligehalten ($\frac{1}{1100}$, $\frac{1}{410}$) wurde sogar jedes Steigen oder Sinken total unterdrückt.

Diese Versuchsergebnisse stehen mit den am Lampenruß gewonnenen Erfahrungen im Einklang: das Verfahren 1 erleichtert und das

Verfahren 2 erschwert die Anaphorese. Die Erscheinungen werden durch die negative Elektrolytnatur der sulfarsenigen Säure ziemlich stark beeinflusst.

3. Ferrihydroxyd.

Mit einer sehr basischen Eisenchloridlösung (0,406 g Fe_2O_3 und 0,022 g HCl in 100 ccm) wurden ebenfalls einige Proben vorgenommen. Diese Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure ($\frac{1}{10000}$, $\frac{1}{1000}$ normal) und mit Wasser überschichtet, und der Wirkung des elektrischen Stromes unterworfen ($I = 0,13$ bis $0,16$ Milliampère). Nach dem Verfahren 1 verlief das anodische Sinken der gefärbten Suspension zwar nicht sehr schnell (3 bis 4 mm in einer Stunde), aber sehr deutlich. Das kathodische Steigen erfolgte mit größerer Schnelligkeit, wurde jedoch alsbald durch das Auftreten von bräunlichen Ausflockungen der genauen Beobachtung entzogen.

Nach der Methode 2 wurde das anodische Sinken aufgehoben, oder sogar durch ein langsames Ansteigen ersetzt. An der Kathode blieb noch immer ein flockulierendes Steigen zu bemerken.

Da das Eisenhydroxyd elektropositiv ist, und durch einen sauren Stabilisator in Lösung gehalten wird, so war zu erwarten, das unser erstes Verfahren die Kataphorese und das zweite die Anaphorese begünstigen mußte. Und die Erscheinungen stimmen mit dieser Voraussicht überein, insofern sie nicht allzusehr durch die Elektrolytnatur des suspendierten Stoffes beeinflusst und durch die stattfindenden Ausflockungen getrübt werden.

Zur weiteren Begründung der oben entwickelten Ansichten könnten noch manche Tatsachen erwähnt werden. So zum Beispiel die kathodische Ueberführung des Rohrzuckers in schwach salzsaurer Lösung³⁾. Und ferner die allermeisten elektroosmotischen Beobachtungen (von G. Wiedemann, G. Quincke, J. Perrin und anderen), insofern die Versuche nicht mit absolut reinen Flüssigkeiten und mit unangreifbarem festem Material angestellt wurden⁴⁾.

Die Erfüllung letzterer Bedingungen wurde meines Wissens nur von A. Coehn angestrebt, dessen Experiment mit reinem Wasser in einer Diamantkapillare gewiß nicht in den Kreis meiner Betrachtungen fällt⁵⁾.

³⁾ A. Coehn, loc. cit. (im Coehn'schen Apparat!).

⁴⁾ A. Reychler, Journ. de Chim. phys. 9, 395 (1911).

⁵⁾ A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 589 (1910).