Zur Meßmethodik der elektrischen Kataphorese.

Von The Svedberg und Hugo Andersson (Upsala).

(Eingegangen am 23. Januar 1919.)

Bei der Messung der elektrischen Kataphorese, d. h. der Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidteilchen in einem elektrischen Potentialgefälle, hat man drei Wege eingeschlagen. Erstens kann man nach J. Duclaux¹⁾ die Wanderung des Kolloids mit einem geeigneten Hittorf'schen Apparat für Ueberführungszahlen ermitteln, zweitens kann man nach H. Picton und S. E. Linder²⁾, W. R. Whitney und J. C. Blake³⁾, E. F. Burton⁴⁾, A. Coehn⁵⁾ und A. v. Galecki⁶⁾ die Verschiebung der Grenzfläche zwischen kolloider Lösung und Dispersionsmittel messen und drittens kann man nach G. Quincke⁷⁾, A. Cotton und H. Mouton⁸⁾, The Svedberg⁹⁾ und R. Ellis¹⁰⁾ die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen direkt mikroskopisch oder ultramikroskopisch bestimmen. Es hat sich im Laufe der Zeit herausgestellt, daß keine der bisher ausgearbeiteten Methoden befriedigend ist und daß die für die Kolloidchemie so ungemein wichtige Frage nach genauen Bestimmungen der Kataphorese noch als ungelöst zu betrachten ist. Im folgenden wird ein Beitrag zur Lösung dieser Aufgabe gegeben.

Was das Ueberführungsverfahren (Duclaux 1909) betrifft, so ist davon nicht viel zu hoffen. Durch Elektrolyse und Konzentrationsänderungen werden allzu tiefe Eingriffe in das System gemacht. Die Grenzflächenmethoden (Picton und Linder 1897 bis v. Galecki 1912) können wohl in gewissen Fällen brauchbar sein, genauere Werte sind jedoch mit denselben kaum zu erhalten. Die größten Fehler werden dabei ebenso wie bei dem vorigen Verfahren durch Elektrolyse und Joule'sche Wärme verursacht.

Es dürfte überhaupt als eine Hauptbedingung für eine gute Methode zur Messung der Kataphorese gelten, daß der Stromdurchgang so angeordnet werden muß, daß merkliche Elektrolyse nicht stattfindet. Dazu kommen noch andere Schwierigkeiten bei der Grenzflächenmethode. Die an dem Sole grenzende Flüssigkeit muß, damit das Potentialgefälle konstant bleibt, dasselbe elektrische Leitvermögen wie dieses besitzen, ja diese Flüssigkeit sollte streng genommen identisch mit dem Sole sein, was die theoretische Schwäche dieses Verfahrens zur Genüge anzeigt. Infolge elektroosmotischer Prozesse an den Wänden werden die Grenzflächen bald deformiert und sind schwierig zu beobachten.

Methoden, bei denen die Bewegung der einzelnen Teilchen messend verfolgt werden, sind in theoretischer Hinsicht am besten begründet. Wenn das Sol in einer parallelepipedischen Kammer eingeschlossen ist, so gilt¹¹⁾, wenn

- v die (durch Elektroosmose verursachte) Geschwindigkeit der Flüssigkeit,
- v_0 diese Geschwindigkeit an der Wand,
- V die Geschwindigkeit der Teilchen relativ gegen die Flüssigkeit,
- V^1 die beobachtete Geschwindigkeit der Teilchen,
- d die Dicke der Kammer

bedeuten, und die Richtung der x -Achse mit der Normale und Origo mit der Wand der Kammer zusammenfällt,

$$V^1 = V + v$$

$$\int v dx = 0 \text{ (wenn die Kammer geschlossen ist), also } v = \frac{1}{x} \int V^1 dx.$$

Aus der Helmholtz'schen Theorie der Elektroosmose und der Gesetze der Strömung einer Flüssigkeit zwischen parallelen Wänden folgt¹²⁾

$$v = v_0 \left[1 - 6 \left\{ \frac{x}{d} - \left(\frac{x}{d} \right)^2 \right\} \right]$$

$$\text{und also z. B. } V = \frac{1}{3} V_0^1 + \frac{2}{3} V^1 \quad \text{oder}$$

$$V = \frac{3}{4} V^1 + \frac{1}{4} V^1$$

¹¹⁾ R. Ellis, loc. cit.

¹²⁾ M. v. Smoluchowski in L. Graetz, Handb. d. Elektriz. u. Magn. 2 (Leipzig 1914), 382.

¹⁾ J. Duclaux, Journ. Chim. phys. 7, 405 (1909).

²⁾ H. Picton und S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 71, 568 (1897).

³⁾ W. R. Whitney und J. C. Blake, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1339 (1904).

⁴⁾ E. F. Burton, Phil. Mag. [6] 11, 436 (1906).

⁵⁾ A. Coehn, Zeitschr. f. Elektr. 15, 653 (1909).

⁶⁾ A. v. Galecki, Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 199 (1912).

⁷⁾ G. Quincke, Ann. d. Phys. [2] 113, 582 (1861).

⁸⁾ A. Cotton und H. Mouton, Compt. rend. 138, 1584, 1692 (1904); Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques (Paris 1906).

⁹⁾ The Svedberg, Nova acta reg. soc. sc. Upsalensis Ser. 4, Vol. 2, Nr. 1, 149 (1907).

¹⁰⁾ R. Ellis, Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 321 (1911).

wobei die Indices $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{6}$ die Geschwindigkeit in der Tiefe $x = 0, \frac{1}{2}d, \frac{1}{6}d$ anzeigen.

Ferner gilt

$$V = V^1 \text{ für } x = d \left(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{\sqrt{12}} \right)$$

Die wahre kataphoretische Geschwindigkeit V kann also aus zwei (oder im spez. Falle aus einer) Bestimmungen der scheinbaren Geschwindigkeit erhalten werden. Die scheinbare kata-

phoretische Geschwindigkeit V^1 in ihrer Abhängigkeit von x wird durch eine Parabel wiedergegeben.

Bekanntlich ist die Nähe einer festen Wand auf die Bewegung einer Kugel in einer Flüssigkeit von Einfluß und es fragt sich, ob bei Kataphoreseversuchen darauf Rücksicht zu nehmen ist. Nach mündlicher Mitteilung von H. Faxen, der auf Anregung von Prof. W. Oseen eine theoretische Untersuchung über derartige Einflüsse in Angriff genommen hat, ist der Widerstand gegen die Bewegung um den Faktor

$$1 - \frac{9}{16} \frac{R}{x} \left(1 + \frac{23}{16} \sigma^2 x^2 - \frac{16}{9} \sigma^3 x^3 + \frac{317}{864} \sigma^4 x^4 + \frac{8}{9} \sigma^5 x^5 - \frac{25}{24} \sigma^4 x^4 \log \frac{\gamma - \sigma x}{2} \right)$$

vergrößert, wobei

R = der Radius der Kugel

$$\sigma = \frac{\varphi V}{2\mu}$$

φ = die Dichte der Flüssigkeit

$$\gamma = e^c = 1,781070$$

und x und V ihre frühere Bedeutung behalten.

Bei unseren Versuchen war $R = 65 \cdot 10^{-7}$; $\varphi = 1$; V etwa $2 \cdot 10^{-4}$ und also σ etwa 0,01. Für x -Werte, die nicht sehr klein sind, geht also die Formel über in die von H. A. Lorentz gegebene¹³⁾

$$1 - \frac{9}{16} \frac{R}{x}$$

Für den kleinen Abstand $x = 1 \mu$ würde die Korrektur wegen des Einflusses der Wand also 4 Proz. betragen. Bei Kataphoresebestimmungen braucht man also im allgemeinen keine Rücksicht auf diesen Einfluß zu nehmen, denn man kann, wie wir unten sehen werden, die Beobachtungen so anordnen, daß der Abstand von der Wand einige μ beträgt.

In dicken Kammern (ca. 2 mm), wie sie von The Svedberg¹⁴⁾ sowie von H. R. Kruyt¹⁵⁾ in Verbindung mit dem Spaltultramikroskop verwendet wurden, sind die beobachtete und die wahre Geschwindigkeit von einander nicht merklich verschieden.

Die Hauptfehlerquelle bei allen kataphoretischen Versuchen, die Veränderungen in dem Sole durch Elektrolyse, war bei den bisherigen Messungen nach der mikroskopischen Methode

nicht ausgeschaltet. Es wurde mit Hilfe einer Okularskala eine Reihe von Passagezeiten ermittelt, was einen ziemlich langen Stromdurchgang mit sich führt. Durch Anhäufung von Produkten der Elektrolyse wird nicht nur die Ladung der Teilchen beeinflusst, sondern das Potentialgefälle an der Beobachtungsart in unbekannter Weise verändert. Da außerdem bei dieser Beobachtungsart nur niedere Spannungen verwendet werden können, so ist die Polarisation sehr störend. Besonders bei dünnen Kammern muß ja die Länge und also auch der Elektrodenabstand ziemlich klein (0,5—1 cm) gewählt werden, denn bei langen dünnen Kammern ist die Dicke nicht genügend gleichmäßig und konstant zu halten. Wird nun eine so hohe Spannung (50—100 Volt) angelegt, daß die Polarisation nicht sehr ins Gewicht fällt, so wird die Geschwindigkeit zu groß, um in der oben angegebenen Weise gemessen werden zu können, und die Elektrolyse steigt in ganz unerträglicher Weise. Diese Fehlerquelle läßt sich bei der Ueberführungs- und der Grenzflächenmethode nicht beseitigen. Bei der mikroskopischen dagegen kann dieselbe zur Genüge ausgeschaltet werden und zwar in zweierlei Weise, entweder durch Verwendung kurz dauernden Gleichstroms in Verbindung mit photographischer Registrierung der Bahnen der Teilchen oder durch Benutzung von Wechselstrom und okulare Bestimmung der Länge der Bahnen. Durch passende Wahl von Expositionszeit resp. Wechselzahl kann dabei die Spannung so hoch genommen werden, daß die Unsicherheit in der Ermittlung der Polarisation die Genauigkeit der Werte nicht beeinflusst. Versuche nach dem ersteren Prinzip sind von de Broglie¹⁶⁾ mit

¹³⁾ H. A. Lorentz, Abhandl. über theor. Phys. (Leipzig 1907), 23.

¹⁴⁾ The Svedberg, loc. cit.

¹⁵⁾ H. R. Kruyt, Proc. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam 18, 1628 (1916).

¹⁶⁾ de Broglie, Compt. rend. 148, 1163, 1315 (1909).

in Luft suspendierten Teilchen gemacht worden und einige Bestimmungen mit Wechselstrom haben A. Cotton und H. Mouton¹⁷⁾ ausgeführt. Zum Ausarbeiten von praktischen Methoden auf Grund dieser Beobachtungen ist es aber bisher nicht gekommen. Es wird hier ein Versuch in dieser Richtung gemacht werden.

Die Kammern.

Sowohl bei den Versuchen mit kurz dauerndem Gleichstrom als mit Wechselstrom sind Kammern von gleicher Beschaffenheit verwendet worden. Da gute Kammern für das Gelingen der Messungen eine Hauptforderung sind, so haben wir besondere Aufmerksamkeit darauf gelegt, solche (für Hydrosole geeignete) auszuprobieren. Nach Experimentieren mit verschiedenen Typen sind wir schließlich zu folgender Form gelangt.

Fig. 1

Auf einem mit Chromsäure-Schwefelsäure und reinem Wasser gut gereinigten Objektträger aus Planglas (Dicke ca. 1,3 mm bei Verwendung des Zeiss'schen Paraboloidkondensors) werden zwei ca. 5 mm breite Streifen von Platinfolien¹⁸⁾ (Dicke ca. 0,01 mm) mittelst Drähten aus Pizein¹⁹⁾ an den Enden A befestigt (Fig. 1a) und zwischen denselben ein einfacher oder doppelter Stanniolstreifen S platziert. Dann werden zwei Pizein-

drähte an die äußeren Ränder B der Platinfolien gedrückt und ein geeignetes Deckglas so darüber gelegt und festgeschmolzen, daß die Enden A der Folien frei sind. Der Stanniolstreifen wird nun herausgezogen. Wird ein Tropfen des Sols an den Rand der so erhaltenen Kammer gebracht, so füllt sich dieselbe durch kapillares Einsaugen von selbst. Die freien Seiten C werden dann mit Vaseline, das durch Schütteln mit heißem Wasser gereinigt ist, geschlossen. Die Kammer ist vollkommen dicht und dank des Umstandes, daß die verunreinigten Festpunkte A außerhalb derselben liegen, auch genügend rein. Der Stanniolstreifen dient zur ungefähren Regulierung der Dicke der Kammer. Nach jedem Kataphoreseversuch wurde die Dicke der Kammer an verschiedenen Punkten gemessen. Es zeigte sich, daß die Kammern im allgemeinen in ihrer ganzen Ausdehnung gleichförmig dick waren. Die Dicke variierte bei den verschiedenen Versuchen zwischen 64 und 141 μ . Der Strom wird durch federndes Andrücken der blanken Zuleitungsdrähte auf die freien Enden der Platinfolien zugeführt.

Messungen mit kurzdauerndem Gleichstrom.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 schematisch und in Fig. 3 photographisch wiedergegeben.

Das Licht der Bogenlampe A wird durch die Kollektorlinse B ($f = 80$ mm, Diam. = 40 mm) gesammelt und durchsetzt die mit Wasser gefüllte Küvette C und den Kompondverschluß D. Der Paraboloidkondensor E (Zeiss) erzeugt Dunkelfeldbeleuchtung in der Kammer F. Das Mikroskop (Stativ I C, Zeiss) G mit Apochromatobjektiv 4 mm (Zeiss) und Kompensationsokular 4 (Zeiss) entwirft ein Bild in die Kamera H mit etwa 28 cm Ballenlänge. (Leitz). J ist eine Akkumulatorenbatterie, K ein Stromunterbrecher und L ein Stromwender. Die Vergrößerung (durch Photographieren eines Objektmikrometers bestimmt) betrug 271,2.

Fig. 2

¹⁷⁾ A. Cotton und H. Mouton, loc. cit.

¹⁸⁾ Platin ist wegen der relativ kleinen Überspannung und der Widerstandsfähigkeit gegen Reinigungsmittel anderen Metallen vorzuziehen.

¹⁹⁾ Vgl. A. Westgren, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 63 (1914).

Das Apochromatobjektiv 4 mm liefert wegen der hohen num. Apertur 0,95 und geringe Eigenvergrößerung 63 unter allen in Frage kommenden Objektiven die lichtstärksten Bilder und ist also für diesen Zweck am geeignetsten. Als Okular wurde Kompensationsokular Nr. 4 ge-

wählt, da es sich herausstellte, daß Nr. 8 und 6 zu lichtschwache Bilder gaben.

Es wurde erstrebt, mit möglichst hoher Spannung zu arbeiten, um den Einfluß der Unsicherheit in der Auswertung der Polarisation herabzudrücken. Mit einem Potentialgefälle von 50 Volt/cm wurden für Goldteilchen von 65, 53 und 42μ Radius meßbare Bahnen auf den Platten erhalten. Für Goldteilchen von 33μ Radius waren die Bahnen bei diesem Potentialgefälle nicht sichtbar, wohl aber bei Verwendung des Potentialgefälles 20 Volt/cm. Da die Polarisation mit Sicherheit bis auf 0,5 Volt geschätzt werden kann, so beträgt die Unsicherheit in der Spannung in diesen Fällen 1 bzw. 2,5 Proz.

Fig. 3

Die Bestimmung der Kataphorese in einem Sol gestaltet sich nun folgenderweise. Nachdem die Kammer gefüllt und auf dem Mikroskop in Verbindung mit dem Dunkelfeldkondensor montiert ist, wird zunächst die Lage der Wände der Kammer durch Einstellen auf der Mattscheibe mit der Mikrometerschraube des Mikroskops festgestellt und abgelesen²⁰⁾. Dann wird eine Reihe von Aufnahmen gemacht, z. B. eine Aufnahme beim Einstellen auf jede der Wände ($x=0$; $x=d$), eine in der Mitte ($x=\frac{1}{2}d$) und zwei bis drei auf beiden Seiten der Mitte. Außerdem werden diejenigen x -Punkte, wo V^1 gleich Null ist, nachher durch okulare Beobachtung aufgesucht und bestimmt.

Es ist zu bemerken, daß photographische Aufnahmen in der Nähe der Ebenen, wo die Geschwindigkeit V^1 Null ist, vermieden werden müssen, da in solchem Falle sowohl negative als positive Bahnen auf der Platte abgebildet

²⁰⁾ Einem Skalenteil der Mikrometerschraube entsprach eine Verschiebung des Objektivs um 2μ . Die Wände sind dank darauf festsitzender und also unbeweglicher Teilchen leicht zu erkennen.

werden können. Der Mittelwert wird dabei natürlich ganz falsch, da es kein Mittel gibt, auf der Platte die negativen und positiven Bahnen von einander zu unterscheiden.

Die Expositionsdauer war bei unseren Versuchen im allgemeinen $\frac{1}{5}$ Sek., in Ausnahmefällen $\frac{1}{2}$ Sek. Da sieben Expositionen für eine Messungsreihe hinreichend sind und der Strom natürlich erst unmittelbar vor jeder Exposition geschlossen und unmittelbar nach der Exposition gebrochen wurde, so kommt die Elektrolyse nur wenig zum Vorschein.

Wenn nur in der Mitte zwischen den Elektroden beobachtet wird, so ist nicht zu befürchten, daß während der relativ kurzen Versuchsdauer die Produkte der Elektrolyse von den Elektroden so weit in die Kammer hineindiffundieren können, daß sie die Ladung der Teilchen beeinflussen können. Dagegen zeigt es sich, daß das Potentialgefälle in der Kammer dadurch oder infolge Anhäufung der Kolloidteilchen an der einen Elektrode merklich verändert wird. Durch Kommutieren des Stromes zwischen jedem Stromschluß kann, wie weiter unten bei Besprechung der Wechselstrommethode auseinandergesetzt werden soll, diese Störung bedeutend herabgesetzt werden.

Es ist von erheblicher Bedeutung, daß die Dicke der Kammer passend gewählt wird. Je dünner die Kammer ist, je günstiger sind die optischen Verhältnisse, d. h. je bessere (lichtstärkere) Bilder erhält man. Andererseits wird aber in einer allzu dünnen Kammer die Bestimmung der Geschwindigkeit der Teilchen in verschiedenen Schichten illusorisch. Die Dicke der Kammer muß vielmehr genügend groß sein im Vergleich zur Sehtiefe des Objektivs, damit die erhaltenen Platten als Repräsentanten von bestimmten Ebenen in der Kammer angesehen werden können. Bei unseren Versuchen wählten wir eine Kammerdicke von $50-70\mu$.

Was das Plattenmaterial betrifft, so wurden mehrere hochempfindliche Sorten geprüft, nämlich Agfa-Chromo-Isolar, Chromo-Isorapid und Isorapid, Hauff-Ultrarapid und Perutz-Perchromo. Für Goldteilchen erwiesen sich Agfa-Chromo-Isorapid am geeignetsten, wohl infolge der gelben Farbe des von den Goldteilchen abgebeugten Lichtes. Als Entwickler ist zu empfehlen

sind. Entwicklungszeit 4 Min.; Temperatur nicht über 15° C.

Die Ausmessung der Platten geschah mit Hilfe einer Millimeterskala. Es hat keinen Sinn, die Bahnen genauer als auf 0,5 mm anzugeben, da die Endpunkte derselben (infolge der Brownschen Bewegung) oft unscharf sind. Die Variationen in der Länge der Bahnen einer und derselben Platte werden durch folgende Zahlen illustriert, die das Meßresultat einer Serie (Platten 112—117) wiedergeben.

Platten-Nr.	112	113	114	115	116	117
Länge der Bahnen in mm	—10,5 —11,0 —10,5	11,5 13,5 12,0 4,0 14,0 12,5 13,0 7,0 11,0 14,5 14,0 9,0 14,5 10,0 13,0	18,0 18,5 17,5 18,5 19,0 18,0 19,5 17,0 19,0 18,0 19,5 15,5	19,0 18,0 16,0 17,5 18,0 18,0 19,5 17,5 17,5 19,5 15,5	13,5 14,0 5,0 10,0 10,5 12,5 8,0 7,5 6,0 11,0 13,0 8,0	—15,5 —16,0 —15,0 —9,0 —5,0 —12,0 —13,5 —12,5 —9,5 —11,5
Mittel:	—10,7	+11,8	+18,4	+17,9	+9,9	—12,0

Um die Brauchbarkeit der Methode zu demonstrieren, seien einige Messungsreihen mitgeteilt. Sämtliche Bestimmungen beziehen sich auf Goldhydrosole von 65 μ Radius, die nach der Zsigmondy'schen Keimmethode folgenderweise hergestellt waren²¹⁾.

Aup	10 ccm	HAuCl ₄ -Lösung (0,001 Mol/Lit.)	} mit einigen Tropfen ätherischer Phosphorlösung reduziert
0,5 „		K ₂ CO ₃ -Lösung (0,1 Mol/Lit.)	
89,5 „		H ₂ O	
K _A	6 ccm	HAuCl ₄ -Lösung (0,001 Mol/Lit.)	} mit 2 Tropfen 30prozentigem H ₂ O ₂ reduziert
10 „		Aup	
34 „		H ₂ O	
K _B	3 ccm	HAuCl ₄ -Lösung (0,001 Mol/Lit.)	} wie K _A reduziert
5 „		K _A	
27 „		H ₂ O	

K_B wurde nach der Reduktion mit 315 ccm H₂O verdünnt, und dieses Sol (= 0,1 K_B) als

Keimzol zur Herstellung des bei den Versuchen verwendeten

Sol I	10 cm	HAuCl ₄ -Lösung (0,001 Mol/Lit.)	} wie K _A reduziert
5 „		0,1 K _B	
85 „		H ₂ O	

verwendet. Die Teilchengröße wurde durch Sedimentationsversuche zu $R = 65 \mu$ bestimmt. Das Sol war fast vollkommen monodispers.

Es war ferner:

1 mm auf der Platte = 3,687 μ in der Kammer
 $\frac{1}{5}$ Sek. Einstellung auf dem Compoundverschluß = 0,196 Sek.

$\frac{1}{2}$ Sek. Einstellung auf dem Compoundverschluß = 0,505 Sek.

Elektrodenabstand = 10 mm

Elektrodenspannung = 50 Volt

$$V^1 = \frac{3,685}{t} \cdot L^1 \mu/\text{Sek.}$$

$$V_m = \frac{1}{d} \int_0^d V^1 dx = \frac{3,687}{td} \int_0^d L^1 dx = k \cdot L_m$$

wenn

V_m den durch Integration erhaltenen Mittelwert der wahren Geschwindigkeit in $\mu/\text{Sek.}$,

V_1 , V_2 und V_3 die nach den Formeln

$$V = \frac{1}{3} V_0^1 + \frac{2}{3} V_{\frac{1}{2}}^1, \quad V = \frac{3}{4} V_{\frac{1}{4}}^1 + \frac{1}{4} V_{\frac{3}{4}}^1 \text{ und}$$

$V = V^1$ bei $x = d \left(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{\sqrt{12}} \right)$ berechneten wahren Geschwindigkeiten²²⁾,

L^1 den Mittelwert der Bahnlänge einer Platte in mm,

L_m den durch graphische Integration erhaltenen Mittelwert der wahren Bahnlänge in mm,

t die Expositionszeit in Sek.,

$k = 18,81$ für $t = 0,196$

$k = 7,301$ für $t = 0,505$

P das Potentialgefälle in Volt/cm,

A den Verdünnungsgrad des Sols bei der Messung

bedeuten. Die übrigen Zeichen haben die früher (S. 156) angegebene Bedeutung; x und d werden hier in $n \mu$ angegeben; n den Brechungsindex des Sols bedeutet. Die Polarisation wurde zu 1,7 Volt angenommen. Plattensorte war bei allen hier mitgeteilten Reihen Agfa-Chromolisorapid, mit Ausnahme bei den letzten, wo Agfa-Isorapid verwendet wurde.

²¹⁾ Vgl. A. Westgren, Zeitschr. f. anorg. Chem. 93, 151 (1915).

²²⁾ Die dabei benutzten Werte von V^1 sind durch graphische Interpolation (aus den Diagrammen Fig. 4—8) gewonnen.

Serie 69—75
 $d = 38 \quad A = 12 \quad t = 0,505$

Platten-Nr.	x	L^1	$L_m = 14,5$
73	0 (Wand)	-22,1	$\frac{V_m}{P} = 2,19$
72	7	12,5	$\frac{V_1}{P} = 2,16$
71	12	20,8	$\frac{V_2}{P} = 2,28$
69	18	31,1	$\frac{V_3}{P} = 2,18$
70	26	28,5	
74	30	14,5	
75	38 (Wand)	-20,0	

Serie 81—86
 $d = 46 \quad A = 9 \quad t = 0,196$

(Das Sol war durch Sedimentieren und Dekantieren mit reinem Wasser gewaschen.)

Platten-Nr.	x	L^1	$L_m = 6,3$
86	0 (Wand)	-5,7	$\frac{V_m}{P} = 2,46$
—	4	0	$\frac{V_1}{P} = 2,85$
85	8	5,8	$\frac{V_2}{P} = 2,54$
82	14	11,7	$\frac{V_3}{P} = 2,14$
81	23	13,7	
83	29	9,7	
—	41	0	
84	46 (Wand)	-4,9	

Serie 94—99
 $d = 49 \quad A = 75 \quad t = 0,196$

(Das in dieser und den folgenden Serien verwendete Sol ist nicht identisch mit demjenigen der vorigen Serien, aber in gleicher Weise hergestellt und von derselben Teilchengröße.)

Platten-Nr.	x	L^1	$L_m = 3,8$
—	5	0	$\frac{V_m}{P} = 1,48$
98	12	5,1	$\frac{V_1}{P} = 1,99$
95	16	6,0	$\frac{V_2}{P} = 1,45$
94	25	9,2	$\frac{V_3}{P} = 1,24$
96	32	6,0	
99	36	4,8	
—	44	0	
97	49 (Wand)	-3,0	

Serie 112—117
 $d = 48 \quad A = 75 \quad t = 0,196$

Platten-Nr.	x	L^1	$L_m = 7,3$
112	0 (Wand)	-10,7	$\frac{V_m}{P} = 2,84$
—	5	0	$\frac{V_1}{P} = 3,36$
113	15	11,8	$\frac{V_2}{P} = 2,77$
114	23	18,4	$\frac{V_3}{P} = 2,45$
115	29	17,9	
116	35	9,9	
—	42	0	
117	48 (Wand)	-12,2	

Serie 128—133 $d = 52 \quad A = 75 \quad t = 0,505$

Platten-Nr.	x	L^1	$L_m = 11,3$
129	0 (Wand)	-36,5	$\frac{V_m}{P} = 1,71$
—	9	0	$\frac{V_1}{P} = 2,31$
130	18	36,1	$\frac{V_2}{P} = 1,61$
128	26	40,6	$\frac{V_3}{P} = 1,43$
133	36	17,7	
131	40	12,6	
—	42	0	
132	52 (Wand)	-34,4	

Nur bei der letzten Serie (128—133) wurde der Strom zwischen den einzelnen Stromschlüssen kommutiert und nur bei dieser ist der Spannungsabfall auf der ganzen Strecke zwischen den Elektroden, wie es weiter unten gezeigt werden soll, genügend konstant. Der bei dieser Serie erhaltene Wert der kataphoretischen Geschwindigkeit stimmt auch gut mit den für dasselbe Sol bei den Bestimmungen mit Wechselstrom erhaltenen V -Werten überein. Die großen Verschiedenheiten in den V -Werten der mit demselben Sole ausgeführten Serien 94—99, 112—117, 128—133 sind also wahrscheinlich auf ungenügende Kenntnis des Spannungsabfalls am Beobachtungsort der Kammer zurückzuführen. Die V_m - und die V_2 -Werte der einzelnen Serien zeigen im allgemeinen gute Übereinstimmung, während die V_1 -Werte davon bedeutend abweichen. Dies illustriert die schon von M. v. Smoluchowski²³⁾ hervorgehobene Tatsache, daß die V_0 -Werte ungenau und zur Berechnung der kataphoretischen Geschwindigkeit wenig geeignet sind. (Vgl. auch Fußnote²⁴⁾.) Für diese Werte ist auch der Einfluß der Wand auf die Bewegung der Teilchen nicht ohne Bedeutung (siehe S. 157). Die gute Übereinstimmung der V_m - und V_2 -Werte zeigt wiederum, daß es nicht nötig ist, die ganze V^1 - x -Kurve zu ermitteln, sondern daß es für die Bestimmung der Kataphorese genügt, die V^1 -Werte in zwei passend gewählten Ebenen zu messen, z. B. bei $x = \frac{1}{6}d$ und $x = \frac{1}{2}d$. Für den Fall, daß die Ebene, wo $V^1 = 0$ ist, in der Nähe von $x = \frac{1}{6}d$ liegt, ist es aus schon erwähntem Grunde notwendig, ein anderes x zu wählen²⁴⁾.

²³⁾ M. v. Smoluchowski, loc. cit.

²⁴⁾ Die Abstände $x = \frac{1}{4}d$ und $x = \frac{1}{2}d$ dürften im allgemeinen besser sein als $x = \frac{1}{6}d$ und $x = \frac{1}{2}d$. Man hat dabei $V = V^1 - \frac{1}{4}V^1$.

Messungen mit Wechselstrom.

Da es sich bei den Versuchen mit kurzdauerndem Gleichstrom herausstellte, daß es notwendig ist, den Strom zwischen den einzelnen Beobachtungen zu kommutieren, so war es von vornherein wahrscheinlich, daß Versuche mit Wechselstrom gute Resultate geben würden. Diese Vermutung wurde auch, wie unten gezeigt werden soll, von unseren Messungen bestätigt.

A. Cotton und H. Mouton²⁵⁾ haben bei ihren Kataphoreseversuchen mit Wechselstrom einen gewöhnlichen technischen Wechselstrom-generator benutzt. Da die Stromkurve solcher Maschinen oft erheblich von der Sinusform abweicht und es also mit Schwierigkeiten verbunden ist, aus den gemessenen Bahnen die Geschwindigkeit in Volt/cm genau zu berechnen, so haben wir für unsere Messungen einen rotierenden Kommutator benutzt.

Die Versuchsanordnung war im großen ganzen dieselbe wie bei den Messungen mit kurzdauerndem Gleichstrom. Als Kommutator diente ein von dem einen von uns früher konstruierter Apparat²⁶⁾, der pro Umdrehung einen langen positiven Stromschluß mit annähernd konstanter Spannung, eine kurze Unterbrechung, einen langen negativen Stromschluß und eine kurze Unterbrechung lieferte. Der Kommutator wurde mit einer Akkumulatorenbatterie von 100 Volt gespeist und durch einen Elektromotor in möglichst konstanter Rotation gehalten. Um bei genügend großer Periodenzahl hinreichend lange Bahnen im Mikroskop zu erhalten, muß eine ziemlich hohe Vergrößerung verwendet werden. Das Kompensationsokular Nr. 4 wurde deshalb durch Nr. 18 ersetzt unter Beibehalten des Apochromatobjektivs 4 mm. Die Vergrößerung war dabei 1125. Wir beabsichtigten ursprünglich auch bei den Versuchen mit Wechselstrom die Bahnen zu photographieren; es zeigte sich jedoch, daß dies nicht möglich ist. Infolge der Brown'schen Bewegung und einer kleinen Dissymmetrie im Kommutator schwangen die Teilchen nicht in exakt ein und derselben Bahn hin und zurück, so daß die einzelnen Schwingungen sich nicht auf der Platte addieren. Es wurden nur ganz unscharfe Schwärzungen erhalten. Nach einiger Übung gelang es aber mit Hilfe einer Okularskala (Intervall = 0,1 mm) die Bahnen zu messen. Es muß also die Objektivität der photographischen Registrierung geopfert werden, dafür wird aber der Vorteil ge-

wonnen, daß mit dickeren Kammern gearbeitet werden kann. Außerdem kann natürlich bei okularer Beobachtung das Verfahren zu Solen mit bedeutend kleineren Teilchen ausgedehnt werden.

Da der Kommutator bei der benutzten Spannung einen vollkommen symmetrischen Strom nicht lieferte, so trat schwache Gleichstrom-elektrolyse und ein langsamer Transport von Teilchen nach der Anode ein. Eine Untersuchung der kataphoretischen Geschwindigkeit in verschiedenen Punkten auf der Verbindungslinie zwischen den Elektroden zeigte, daß nach Anhäufen von Teilchen an der Anode die Geschwindigkeit in der Nähe derselben bedeutend herabgesetzt war, während die Geschwindigkeit in der Nähe der Kathode sich vergrößert hatte. In den zwischenliegenden Punkten wurden intermediäre Werte erhalten. Da die hier untersuchten Teilchen bedeutende Elektrolytmengen adsorbiert hatten, so ist diese Erscheinung wohl auf eine Vergrößerung des Leitvermögens des Sols in der Nähe der Anode durch Anhäufen von Teilchen und das davon bedingte Herabsetzen des Potentialgefälles zurückzuführen. In der Umgebung der Kathode stellt sich der entgegengesetzte Vorgang ein. Wurde jedoch der Strom wie bei den Versuchen mit kurzdauerndem Gleichstrom von Zeit zu Zeit umgekehrt, so verschwanden diese Störungen fast vollständig. In einer Kammer mit 10 mm Elektrodenabstand wurden z. B. folgende Werte erhalten:

	In der Mitte	1,5 mm von der einen Elektrode	< 8 mm von der einen Elektrode	< 1 mm von der anderen Elektrode	In der Mitte
V : P	1,70	1,13	1,57	0,84	1,59
Zeitpunkt der Messung	0	—	—	—	75 Min.

Schon in geringem Abstand von den Elektroden (< 3 mm) ist die Geschwindigkeit etwa gleich der Geschwindigkeit in der Mitte. Die unten angeführten Messungen sind sämtlich mit von Zeit zu Zeit umgekehrtem Strom ausgeführt worden. Durch Verwendung eines vollkommen symmetrischen Wechselstromes wäre wohl dieser Störung völlig zu entgehen.

Als Untersuchungsobjekt diente das bei den obigen Serien 94—99, 112—117, 128—133 untersuchte Goldhydrosol in der Verdünnung 75.

Es war

1 Skalenteil auf dem Okularmikrometer = 2,306 μ
Elektrodenabstand = 10 mm

²⁵⁾ A. Cotton und H. Mouton, loc. cit.

²⁶⁾ The Svedberg, Ann. d. Phys. [4] 44, 1128 (1914).

Elektrodenspannung = 100 Volt
 Polarisation = 1,7 Volt
 Jedes stromführende Segment der
 Kommutatortrommel = 162,37°
 Länge eines Stromschlusses

$$t = \frac{162,37}{360} \cdot \frac{60}{N} = \frac{27,06}{N} \text{ Sek.}$$

wobei N die Rotationsgeschwindigkeit der Trommel in Touren pro Minute bedeutet.

Es ist also

$$V^1 = \frac{2,306}{t} L^1 = k \cdot N \cdot L^1 \mu/\text{Sek. und}$$

$$V = k \cdot N \cdot L_m \mu/\text{Sek.}$$

Nr. XXI N = 715		Nr. XXII N = 666		Nr. XXIV N = 664		Nr. XXV N = 417	
x	L ¹	x	L ¹	x	L ¹	x	L ¹
0	-11,4	0	-10,2	0	-9,7	0	-13,2
(Wand)		(Wand)		(Wand)		(Wand)	
8	0	8	0	8	-1,5	6	-7,0
19	+7,4	17	+6,2	12	0	14	0
27	+9,0	24	+9,0	22	+5,2	26	+5,8
31	+9,2	28	+8,8	32	+9,2	36	+10,2
41	+6,2	37	+4,0	38	+9,5	46	+13,4
51	0	41	0	42	+9,0	56	+14,4
60	-10,2	46	-5,2	52	+7,6	66	+12,2
(Wand)		(Wand)		58	+3,2	76	+7,4
				64	0	86	+1,6
				70	-3,7	91	0
				76	-9,7	102	-9,4
				(Wand)		106	-14,4
						(Wand)	

$L_m = 2,74$	$L_m = 2,78$	$L_m = 3,05$	$L_m = 4,54$
$\frac{V_m}{P} = 1,69$	$\frac{V_m}{P} = 1,60$	$\frac{V_m}{P} = 1,75$	$\frac{V_m}{P} = 1,64$
$\frac{V_1}{P} = 1,55^{27)}$	$\frac{V_1}{P} = 1,50$	$\frac{V_1}{P} = 1,79$	$\frac{V_1}{P} = 1,88$
$\frac{V_2}{P} = 1,86^{27)}$	$\frac{V_2}{P} = 1,62$	$\frac{V_2}{P} = 1,79$	$\frac{V_2}{P} = 1,70$
$\frac{V_8}{P} = 1,92^{27)}$	$\frac{V_8}{P} = 1,74$	$\frac{V_8}{P} = 1,79$	$\frac{V_8}{P} = 1,58$

* * *

Die mit Wechselstrom angestellten Messungen stimmen untereinander und mit der Serie 128 bis 133, die mit kurzdauerndem Gleichstrom ausgeführt wurde, gut überein. Die Dicke der Kammer ist, wie folgende Zusammenstellung zeigt, ohne Einfluß auf die Werte:

d	48	52	60	76	106
$V^{28)}$	1,77	1,66	1,61	1,77	1,67
Nr.	XXII	128-133	XXI	XXIV	XXV

²⁷⁾ Die V^1 -Werte sind den Diagrammen Fig. 9-12 entnommen (vgl. Fußnote ²⁸⁾).

²⁸⁾ Mittelwert aus V_m und V_1 .

In den Diagrammen Fig. 4-12 sind die gemessenen Bahnen L^1 (mit xxx bezeichnet) in ihrer Abhängigkeit von x graphisch wiedergegeben. Die Theorie fordert, daß diese Kurven Parabeln sind ²⁹⁾ und zwar von der Gleichung

$$L^1 = a - bx + cx^2, \text{ wobei}$$

$$a = L_o^1$$

$$b = \frac{6}{d} (L_o^1 - L_m)$$

$$c = \frac{6}{d^2} (L_o^1 - L_m).$$

Serie 69-75

Fig. 4

Serie 81-86

Fig. 5

Serie 94-99

Fig. 6

²⁹⁾ M. v. Smoluchowski, loc. cit.

Serie 112—117

Fig. 7

Serie 128—133

Fig. 8

Nr. XXI

Fig. 9

Nr. XXII

Fig. 10

Nr. XXIV

Fig. 11

Nr. XXV

Fig. 12

In den Diagrammen sind auch diese theoretischen Kurven (punktiert, die Werte mit $\circ$ bezeichnet) eingezeichnet. Für die Messungen mit Wechselstrom ist die Uebereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Werten fast vollständig, für die Messungen mit kurzdauerndem Gleichstrom dagegen weniger gut⁸⁰⁾.

⁸⁰⁾ Diese mangelhafte Uebereinstimmung dürfte zum Teil davon herrühren, daß bei der photographischen Bestimmung die Werte L'_0 leicht zu klein ausfallen. Es werden nämlich auf der Platte auch Bahnen abgebildet, die von Teilchen herrühren, welche sich in einiger Entfernung von der Wand bewegen. Bei oku-

Nach der Theorie muß ferner

$$V_{\frac{1}{2}} = V_0 \left[1 - 6 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \right) \right] = -\frac{1}{2} V_0$$

sein, und wir haben auch geprüft, inwieweit diese Forderung erfüllt ist.

Nr.	d	$V_{\frac{1}{2}}$	V_0	$V_{\frac{1}{2}} : V_0$
69—75	38	17,5	—35,6	—0,49
81—86	46	7,4	—11,6	—0,64
94—99	49	5,4	—3,4	—0,63
112—117	48	11,3	—18,7	—0,61
128—133	52	29,3	—46,8	—0,63
XXI	60	6,3	—13,2	—0,48
XXII	48	6,2	—13,0	—0,48
XXIV	76	6,4	—12,8	—0,50
XXV	106	10,0	—18,3	—0,54
XIX ^{a1)}	68	7,0	—12,6	—0,55
XX ^{a1)}	58	6,7	—13,2	—0,51

larer Beobachtung (die Versuche mit Wechselstrom) gelingt es besser, diese Bahnen, deren Bilder nicht ganz scharf sind, abzusondern.

^{a1)} Diese beiden Serien sind in den früheren Tabellen nicht aufgenommen worden.

Für die Bestimmungen mit Wechselstrom ist, wie ersichtlich, das gefundene Verhältnis $V_{\frac{1}{2}} : V_0$ sehr nahe gleich $-\frac{1}{2}$.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Fehlerquellen bei der Messung der elektrischen Kataphorese erörtert.
2. Es wurde die Herstellung von Kammern, welche für mikroskopische Kataphorese-messungen geeignet sind, beschrieben.
3. Es wurde eine mikrophotographische Methode mit kurzdauerndem Gleichstrom zur Messung der Kataphorese beschrieben und einige mit Hilfe dieser Methode ausgeführten Bestimmungen mitgeteilt.
4. Es wurde eine mikroskopische okulare Methode mit Wechselstrom zum gleichen Zweck beschrieben und Bestimmungen mitgeteilt.
5. Der Vergleich zwischen diesen beiden Methoden zeigte, daß diejenige mit Wechselstrom die genauesten und mit der Theorie am besten übereinstimmenden Werte liefert.

Upsala, Jan. 1919.

Physikal.-Chemisches Universitäts-Laboratorium.

Ueber das Verhalten einer alkoholischen Bleiazetatlösung gegenüber den Harzkörpern des Kolophoniums, I.

(Schluß)

Von Ludwig Paul, Straßburg i. E.

(Eingegangen am 7. Oktober 1918.)

Experimenteller Teil.

Bei der Wiederholung des schon früher beschriebenen Kolophoniumstaubversuchs²¹⁾ wurde eine alkoholische Lösung von 5 g feingesiebten Kolophoniumstaubes mit ca. 100 ccm fünfprozentiger Sodalösung bis zur Verjagung des Alkohols eingedampft und nach dem Erkalten soda-haltige Kochsalzlösung zugefügt, da, entgegen-gesetzt früheren Angaben, eine Abscheidung von γ -Natronharzseife nicht erfolgte, obgleich noch ca. 18 Proz. γ -Pininsäure oder unveränderte Kolophoniumsubstanz vorhanden sein sollten. Die durch Kochsalzlösung abgeschiedene, grauweiße Faden ziehende Masse ergab eine kochsalzhaltige Mutterlauge, die abgegossen, mit Salzsäure gefällt und abfiltriert, durch Behandlung mit Leitungswasser fast vollständig in Lösung ging. Durch erneutes Fällen der wässrigen Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure wurde die extrahierte Substanz in der für

die β -KLw-Harzsäure charakteristischen großflockigen Form aufs neue gefällt, die den richtigen Schmelzpunkt 123° zeigte; bei dieser Temperatur entstand eine aus runden Tropfen gebildete deutliche Tropfenkette, während bei 110—115° die Substanz noch homogen hornartig erschien.

Diese so überaus leicht und rein zu erhaltende, die Grundlage für alle das β -Vorzeichen tragenden Harzkörper abgebende Substanz, die stets bei jedweder Alkalieinwirkung auf die Kolophoniumsubstanz, namentlich wenn letztere schon in etwas verwitterter Form vorliegt, gebildet und leicht nachzuweisen ist, wird daher auch von Tschirch bei seiner 600 maligen Ausschüttelung einer ätherischen Kolophoniumlösung mittelst Ammoniumkarbonatlösung erhalten worden sein und in dem durch Salzsäure gefällten Extrakt wenigstens zum Teil angenommen werden können. In der Tat wird eine alkoholische Lösung der β -KLw-Harzsäure durch eine alkoholische Bleiazetatlösung gelblich gefällt, wie es Tschirch auf S. 653 seines

²¹⁾ Chem. Rev. über die Fett- und Harzindustrie (1914) 8.