Dispersion, Oberfläche und Adsorption.

Von Curt Kühn (Pöchlarn).

(Eingegangen am 9. Juli 1916.)

Ein fester Körper adsorbiert mehr von einem gelösten Stoff, wenn sich seine Oberfläche vergrößert. Auf Grund dieser Eigenschaft habe ich versucht, die Oberfläche, mithin die Teilchenzahl feinkörniger Substanzen zu bestimmen und die Abhängigkeit der Adsorption von der Oberfläche festzustellen. Im Folgenden gebe ich den eingeschlagenen Weg und die Befunde an.

Nach verschiedenen Versuchen mit anderen Stoffen habe ich die quantitativen Adsorptionen mit der technisch wichtigen „Grünerde“, „Weißerde“ und dem basischen Farbstoff Brillantgrün rein Kristalle (Höchstler Farbwerke), in Wasser von 15° C gelöst, durchgeführt.

1. Versuchsreihe C.

Das in der Strichfarbentechnik allgemein Grünerde genannte Mineral gehört meines Wissens zu den Augiten. Es ist ein mittelharter Stein, ähnlich wie Grauwacke aussehend, gemahlen von schmutzig graugrüner Farbe. Die Grünerde ist sicher einst feuerflüssig gewesen. Viele Stücke haben das Aussehen von Glasflüssen. Aus dem feuerflüssigen Material haben sich verschiedene Bestandteile, zum Teil kristallinisch, abgesondert. Nach der Gesamtanalyse besteht die Grünerde in der Hauptsache aus kieselsaurem Eisenoxydulsilikat. Ihr spez. Gewicht beträgt 2,5974.

Technisch wertvoll ist die Grünerde dadurch, daß sie die gänzlich licht- und kalkunechten basischen Farbstoffe völlig licht- und kalkecht bindet. Es werden jährlich viele hundert Waggons Grünerde allein in Deutschland zu wertvollen Anstrich- und Tapetenfarben verarbeitet. Wird die lufttrockene Grünerde bei 110° C getrocknet, so verliert sie ca. 5 Proz. Wasser und büßt dabei ihre technisch wertvollen Eigenschaften ein.

Um zu einem Material zu kommen, das verschieden große Oberflächen, mithin verschiedenen Feinheitsgrad hat, schlammte ich ca. 250 g der feingemahlenen Grünerde in hohen Glaszylindern mit Wasser durch starkes Rühren auf. Sobald die Suspension fast keine Strömung mehr zeigte, hebte ich mittelst Schlauch von oben her ca. $\frac{4}{5}$ ab. Auf diese grobe Art zerlegte ich die 250 g Grünerde in fünf verschieden feine Partien. CI enthält hauptsächlich die gröbsten, CV die feinsten Teilchen der Grünerde. Als Adsorbendum benutzte ich eine zweiprozentige wässrige Lösung

des basischen Farbstoffs Brillantgrün rein Kristalle von den Höchster Farbwerken.

Da die Grünerde gipshaltig ist und der gelöste Gips eine teilweise Fällung der basischen Farbe verursachte, setzte ich der Farbstofflösung 2 g, dem Suspensions- resp. Spritzwasser 6 g 80 Proz. Essigsäure pro ein Liter zu, wodurch keine Fällung mehr stattfand.

Vorversuche zeigten mir, daß ich den Einfluß der Temperatur auf die Adsorption nicht feststellen konnte, da die gelöste basische Farbe bei Gegenwart des Silikats schon von 40° C an zersetzt wurde. Es trat Ver- und Entfärbung ein.

Die Verdünnung ist wie bei anderen Adsorptionen von großem Einfluß:

Tabelle I.

Es adsorbieren:					
100 g Grünerde in 750 ccm Wasser,	5,000 g Brillantgrün				
100 „ „ „ 1172 „ „	3,906 „ „				
100 „ „ „ 1858 „ „	3,096 „ „				
100 „ „ „ 3234 „ „	2,695 „ „				
100 „ „ „ 4948 „ „	2,165 „ „				

Die Werte: bas. Farbe und Volumen, graphisch aufgetragen, ergeben eine Kurve. Es ist also bei den Versuchen auf die Verdünnung stets Rücksicht zu nehmen.

Bei den Adsorptionsversuchen strebte ich „Total-Adsorption“¹⁾ an, d. h. ich setzte zu der in gemessenem, angesäuerten Wasser gewogenen und suspendierten Grünerde so lange von der Farbstofflösung zu, bis die Grünerde auch nach langem Schütteln im Erlenmeyer-Kolben keine basische Farbe mehr adsorbierte. Ich ging bei dem Farbstoffzusatz so weit, bis das Filtrat eben schwach, aber deutlich grün gefärbt war. Diesen immer gleichbleibenden Ueberschuß bestimmte ich kolorimetrisch zu 0,0005 g basischer Farbe pro 100 ccm Volumen, eine Gewichtsmenge, die bei allen Versuchen vernachlässigt werden konnte.

Das bei den verschiedenen Proben abfiltrierte Wasser wurde sofort ins Adsorptionsgefäß zurückgegeben und das Wasser gemessen, das zum Zurückspritzen der Grünerdeteilchen vom Filter nötig war.

Da ich bei meinen Versuchen besonderen Wert auf die Teilchenzahl resp. Oberfläche legte, durfte ich die abgeschlammte Grünerde nicht abfiltrieren, trocknen und dann zu den Versuchen

¹⁾ G. Lockemann u. M. Paucke, Koll.-Zeitschr. 8, 285 (1911).

verwenden. Ich habe anderwärts²⁾ gezeigt, daß in Wasser suspendiert gewesene Teilchen beim Eintrocknen fest aneinander haften. Die feinste Grünerde trocknet steinhart ein.

Um das Gewicht der in Wasser suspendierten Grünerde bestimmen zu können, stellte ich mir auf graphischem Wege folgende Formel auf, die sich wahrscheinlich mit einer alten, mir aber unbekannten Formel decken wird.

$$p = \frac{v \cdot s_2 (s_3 - s_1)}{(s_2 - s_1)}$$

p = Gewicht der Grünerde

v = Volumen der Mischung

s_3 = spez. Gewicht der Mischung

s_2 = spez. „ der Grünerde

s_1 = spez. „ des Wassers

Bei den quantitativen Adsorptionsversuchen arbeitete ich folgenderweise:

Eine abgeschlämmte Partie Grünerde, z. B. CI, befand sich in einem Erlenmeyer-Kolben unter Wasser. Ich schüttelte die Masse lange durch und goß zwischendurch kleinere Mengen in einen genau ausgemessenen und leergewogenen Meßzylinder von 50 oder 100 ccm Inhalt. Glaubte ich genügend Grünerde in dem Meßzylinder zu haben, so füllte ich diesen mit Wasser genau zur Marke auf, wog ihn und berechnete das Gewicht p der darin befindlichen Grünerde nach obiger Formel.

Den Inhalt des Meßzylinders goß ich in einen anderen Erlenmeyer-Kolben, spülte mit gemessenen Wassermengen nach und setzte nun aus einer Bürette so lange von der Farbstofflösung zu, bis die Grünerde bei häufigem Schütteln nach 24 Stunden keinen Farbstoff mehr adsorbierte. Um den Endpunkt zu erkennen, filtrierte ich kleine Proben ab, die ich quantitativ wieder zurückgab.

Tabelle II.

Versuch	Mischungsgewicht	p = mg Grünerde	mg Brillantgrün	Spritzwasser ccm	Gesamtvolumen ccm
CI β	53 900 mg in 50 ccm	6341,4 mg in 50 ccm	44 mg in 2,2 ccm	87,8	140
γ	55 780 „ „ 50 „	9398,4 „ „ 50 „	80 „ „ 4 „	60	114
δ	58 810 „ „ 50 „	14325 „ „ 50 „	140 „ „ 7 „	75	132
CII β	54 760 „ „ 50 „	7739,9 „ „ 50 „	420 „ „ 21 „	102	173
γ	58 130 „ „ 50 „	13220 „ „ 50 „	680 „ „ 34 „	241	325
δ	66 110 „ „ 50 „	26195 „ „ 50 „	1960 „ „ 98 „	144	292
CIII β	55 150 „ „ 50 „	8374,25 „ „ 50 „	620 „ „ 31 „	61	142
γ	57 150 „ „ 50 „	11625 „ „ 50 „	640 „ „ 32 „	268	350
δ	65 860 „ „ 50 „	25789 „ „ 50 „	1400 „ „ 70 „	720	840
CIV β	111 920 „ „ 100 „	19382 „ „ 100 „	2200 „ „ 110 „	180	389
CV β	110 410 „ „ 100 „	16927 „ „ 100 „	3000 „ „ 150 „	162	412

Um Vergleichswerte zu erhalten, brauchte ich nur die gefundenen Werte auf ein gleiches Volumen = 1,000 Liter umzurechnen. Die Werte sind in Tabelle III eingetragen.

Tabelle III.

Versuch	Grünerde mg	Brillantgrün mg	Volumen ccm
CI β	45 296	185,7	1000
γ	82 442	701,76	1000
δ	108 525	1060,6	1000
CII β	44 739	2427,7	1000
γ	40 677	2093,2	1000
δ	89 709	6712	1000
CIII β	58 973	4366	1000
γ	33 214	1828	1000
δ	30 701	1667	1000
CIV β	49 825	5655,5	1000
CV β	41 085	7281,6	1000

Die Logarithmen der Werte der Tabelle III im rechtwinkligen Koordinatensystem aufgetragen — die bas. Farbe als Abszisse, die Grünerde als Ordinate — ergeben bei den Versuchen CI, II, III eine Gerade, die mit der Abszisse den Tangentenwinkel von 34° bildet. Natürlich würden auch durchgeführte Reihen der Versuche CIV und CV denselben Winkel von 34° ergeben. Ich habe diese Reihen nicht durchgeführt, da andere Versuche mit Grünerde, die nicht in den Rahmen dieser Arbeit gehören, stets den gleichen Winkel ergaben.

Die Zeichnungen geben also an, daß die Versuchsergebnisse der Total-Adsorptionsformel von Lockemann und Paucke³⁾, mithin der allgemeinen Adsorptionsformel wie erstere be-

²⁾ C. Kühn, Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 128 (1915).

³⁾ G. Lockemann und M. Paucke, Koll.-Zeitschrift 8, 283 (1911).

Fig. 1.

wiesen haben, entsprechen: $E = \beta \cdot AP$. Der Feinheitsgrad der Grünerde hat keinen Einfluß auf die Richtung der Kurve.

II. Versuchsreihe E.

Nachträglich kamen mir Bedenken, ob nicht durch das Abschlämmen mit Wasser die Grünerde sich verändert habe, was die Resultate beeinflussen hätte. Es konnte sich Gips herausgelöst haben. Es konnte eine Scheidung der Teilchen nach dem spez. Gewicht der chemisch verschiedenen Bestandteile oder auch eine Scheidung nach der Form der Teilchen stattgefunden haben. Es konnten sich die Teilchen von Kugelform schneller abgesetzt haben, als die von Plättchenform.

Tabelle IV.

Versuch	Grünerde mg	Brillantgrün	Spritz- wasser ccm	Gesamt- Volumen ccm
E IV	10000	170 mg in 8,5 ccm	150	158,5
E V	10000	210 „ „ 10,5 „	100	110,5
E VI	10000	280 „ „ 14 „	200	214
E VII 1	10000	420 „ „ 21 „	79	100
2	7000	240 „ „ 12 „	96	108
3	15000	620 „ „ 31 „	139	170
4	20000	980 „ „ 49 „	111	160
5	10000	340 „ „ 17 „	162	179
E VIII	10000	560 „ „ 28 „	100	128

Ich ließ eine zwei Jahre später als die Grünerde C in derselben Grube gebrochene Grünerde E fünfmal über den Mahlgang gehen und entnahm von jeder Mahlung eine Probe zu meinen Versuchen. Ich erhielt so verschieden feine Proben derselben Grünerde E IV—VIII; E IV war die größte Probe und einmal gemahlen, EV zweimal gemahlen usw., EVIII fünfmal gemahlen.

Die Arbeitsmethode war genau dieselbe wie bei Grünerde C und ergab die in Tabelle IV verzeichneten Resultate.

Die Versuche auf das gleiche Volumen = 1,000 Liter umgerechnet ergaben:

Tabelle V.

Versuch	Grünerde mg	Brillantgrün mg	Volumen ccm
E IV	63 091,5	1072,6	1000
E V	90 498	1900	1000
E VI	46 729	1309	1000
E VII 1	100 000	4200	1000
2	64 814,8	2222	1000
3	88 235	3647	1000
4	125 000	6125	1000
5	55 866	1900	1000
E VIII	78 203	4375	1000

Die Logarithmen der Versuchsreihe EVII, 1—5, ergeben wieder eine Gerade, die mit der Abszisse einen Winkel von 34° bildet, genau wie Grünerde C.

Fig. 2

Also hat durch das Schlämmen der Grünerde C keine Scheidung der Teilchen nach chemischen Bestandteilen oder nach der Gestalt der Teilchen stattgefunden.

III. Versuchsreihe D.

Für andere Zwecke, aber zu diesem Thema passend, führte ich in gleicher Art die Adsorption durch, die die technisch ebenso wichtige Pfrschinger „Weißerde“ mit Brillantgrün rein Kristalle ausübt. Die Pfrschinger Weißerde besteht in der Hauptsache aus kieselsaurem Tonerdesilikat, hat ein spez. Gewicht von 2,25225 und ist ein mäßig harter Stein von weißlicher Farbe und körniger Struktur. Die basischen Farbstoffe werden von der Pfrschinger Weißerde nicht ganz so licht- und kalkecht, aber in reineren Tönen gebunden.

Ich trennte die Pfrschinger Weißerde analog der Grünerde C durch Schlämmen in vier verschiedenen feine Partien: DI gröbste Probe, DIV

feinste Probe. Da ich natürlich auch die Pfrschinger Weißerde in den Abschlämmungen aus oben angeführtem Grunde nicht trocknen durfte, bestimmte ich wiederum ihr Gewicht darin nach der Formel:

$$p = \frac{v \cdot s_2 (s_3 - s_1)}{(s_2 - s_1)}$$

Es ist

p = Gewicht der Weißerde

s_3 = spez. Gewicht der Mischung

s_2 = „ „ „ Pfrschinger Weißerde

s_1 = „ „ des Wassers

v = Volumen der Mischung.

Im übrigen verfuhr ich genau so wie bei der Grünerde C und erhielt folgende Resultate:

Tabelle VI.

Versuch	mg Mischung	p = mg Pfrschinger Weißerde	mg Brillantgrün	Spritzwasser ccm	Gesamtvol. ccm
D I β	54 530 in 50 ccm	8147,3 in 50 ccm	260 in 13 ccm	121	184
D II β	53 170 „ 50 „	5701,3 „ 50 „	220 „ 11 „	141	202
D III β	65 620 „ 50 „	28093 „ 50 „	1400 „ 70 „	125	245
D IV β	54 170 „ 50 „	7499,9 „ 50 „	520 „ 26 „	232	308
γ	56 760 „ 50 „	12158 „ 50 „	1000 „ 50 „	65	165
δ	54 160 „ 50 „	7481,85 „ 50 „	580 „ 29 „	68	147
ϵ	57 390 „ 50 „	13291 „ 50 „	1100 „ 55 „	85	190
ζ	56 940 „ 50 „	12481,7 „ 50 „	1040 „ 52 „	33	135

Diese Werte auf das gleiche Volumen = 1,000 Liter umgerechnet ergeben folgendes:

Tabelle VII.

Versuch	Pfrschinger Weißerde mg	Brillantgrün mg	Volumen
D I β	44 279	1413,1	1000
D II β	28 224,5	1089,1	1000
D III β	114 665	5714,3	1000
D IV β	24 350	1688	1000
γ	73 685	6667	1000
δ	50 897	3946	1000
ϵ	69 953	5789,5	1000
ζ	92 458	7704	1000

Ich habe nur die Zahlen der Versuchsreihe DIV β — ζ angegeben. Aber ebenso ergeben die Logarithmen der anderen Reihen eine Gerade, die mit der Abszisse einen Winkel von 41° bildet. Wiederum zeigt sich, daß der Feinheitsgrad resp. die Oberfläche ohne Einfluß auf den Tangentenwinkel ist, wohl aber die chemische Zusammen-

Fig. 3

setzung des Adsorbens und, wie mir andere Versuche zeigten, auch die des Adsorbendum.

Zu den Versuchsreihen C, E und D hätte

ich noch zu bemerken, daß das mikroskopische Bild erkennen läßt, daß sich nicht die ganze Oberfläche der Teilchen mit Brillantgrün angefärbt hat. Bei einer Probe von CI zählte ich

20 Proz. der Teilchen völlig farblos

14 " " " fast " mit blau-grünen Stellen

55 " " " völlig gefärbt, hellgrün

8 " " " " dunkelgrün

3 " " " " dunkelgrüne Kristalle.

Auch ein angeschliffenes Stück Grünerde C zeigte nach der Anfärbung, daß die Grünerde aus hauptsächlich drei verschiedenen Bestandteilen zusammengesetzt ist. Ähnlich sind die Verhältnisse bei der Pfirsinger Weißerde.

Für alle Proben galt, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit von der Oberfläche abhängt. Die feineren Proben Silikat verschluckten augen-

blicklich die bas. Farbe. Je gröber die Proben wurden, desto langsamer erfolgte die Aufnahme; CI brauchte mehrere Stunden, und ein Würfel der Grünerde C von 116 g Gewicht brauchte drei Tage, bis er sehr wenig Farbstoff maximal adsorbierte.

Obgleich die grösste Probe nur ca. 1 Proz. Brillantgrün zur maximalen Adsorption brauchte, die feinste, hier nicht angeführte, ca. 40 Proz. Brillantgrün, so sahen dennoch die resultierenden „Kalkgrüne“, wie ihr technischer Name ist, im trocknen Aussehen ungefähr gleich intensiv aus.

Ehe ich nun die Resultate der Adsorptionsversuche weiter verfolge, will ich erst den Weg angeben, wie ich den Feinheitsgrad resp. die Oberfläche der verschiedenen Proben bestimmt habe. Es ist derselbe Weg, den ich in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1, 126 (1915) angegeben habe. Auf Wunsch will ich ihn nochmals ausführlicher schildern.

Fig. 4

Ich benutzte den Blutkörperzählapparat nach Thoma von C. Zeiss. Die Druckschrift: Mikro 111 sagt dazu: Die graduierte Mischpipette ES: Ein starkwandiges, graduiertes, unten zugespitztes Kapillarrohr S ist in seinem oberen Teil zu einem 1 ccm haltenden Gefäße aufge-

blasen und enthält hier bei E ein als Rührer dienendes kleines Glasstückchen. Oberhalb der das Gefäß begrenzenden Schlußmarke ist das Rohr abermals erweitert; hier ist ein Gummischlauch G übergestülpt, der am anderen Ende ein Glasmundstück M besitzt.

Fig. 5

Die Zählkammer: Auf einem starken Objektträger O ist eine kreisförmig ausgeschnittene dünne Glasplatte W und innerhalb des Ausschnittes ein kreisrundes Plättchen B aufgekittet. Das Plättchen B hat einen geringeren Durchmesser als der Ausschnitt von W, so daß zwischen B und W eine Rinne r entsteht. Die obere Fläche

Fig. 6

des Plättchens B, die den Boden der Zählkammer bildet, steht überall genau um 0,100 mm tiefer, als die von W und trägt eine mit Diamant eingritzte quadratische Netzteilung (Seitenlänge jedes Quadrates gleich $\frac{1}{20}$ mm, also der Flächeninhalt gleich $\frac{1}{400}$ qmm). Zum Bedecken der Kammer dient meist ein plangeschliffenes Deckglas von 0,4 mm Dicke.

In einem gewogenen und genauen 10 ccm-Meßzylinder goß ich von der wässerigen Abschlammung, z. B. CII, nach längerem sorgfältigem Schütteln einen kleinen Teil davon. Den Meßzylinder füllte ich mit Wasser genau zur Marke auf und wog ihn. Nach der oben angegebenen Formel:

$$p = \frac{v \cdot s_2 (s_3 - s_1)}{(s_2 - s_1)}$$

bestimmte ich das Gewicht der im Meßzylinder befindlichen Grünerde (bei CII = 1,39835 g).

Nun ließ ich den Zylinder mehrere Stunden stehen, bis sich das Silikat auf ca. 5 ccm klar abgesetzt hatte. Das überstehende, völlig klare Wasser hebte ich mittelst dünnen Schlauches sorgfältig ab und füllte zum Viskosermachen der Suspension wieder zur Marke mit dickem,

durch Kochen sterilisierten, reinen Kapillarsyrup auf.

Den 10 ccm-Meßzylinder verschloß ich mit dem Daumen und mischte durch fortwährendes Neigen um 90°, eventuell auch durch heftiges Schütteln. Doch bilden sich beim Schütteln leicht zu viel Luftblasen. Das Silikat mischt

sich bald gleichförmig im ganzen Zylinder; der Sicherheit wegen mischte ich eine viertel Stunde lang.

Ich setzte darauf den Zylinder hin, strich schnell den Daumen scharf ab und entnahm mit der Mikropipette aus der Mitte ca. 0,025 ccm. Die Mikropipette wagerecht haltend, säuberte ich schnell von der außen anhaftenden Mischung und strich mit der Fingerspitze so lange bei etwas schrägerer Haltung die Pipettenspitze ab, bis im Saugrohr genau 0,02 ccm Mischung enthalten waren. Alle Handgriffe zur Zählung müssen rasch erfolgen, weil sonst trotz der zähen Zuckerlösung Entmischung eintreten kann.

Aus einer bereitgehaltenen Zuckerlösung (ein Teil Wasser, ein Teil Kapillarsyrup) saugte ich die Mikropipette genau voll bis zur Endmarke (1,01 ccm). Damit nicht die Silikatmischung beim Einsetzen in die Zuckerlösung hineinläuft, halte ich die Mikropipette beim Ansaugen zuerst fast wagrecht. Das Ansaugen bis an die Marke hat zuletzt vorsichtig zu geschehen, damit nicht über die Marke gegangen wird. Beim Wiederauslassen des Ueberschusses kann Silikat mit ins Saugrohr fließen und sich so der weiteren Mischung entziehen.

Nachdem die wagerecht gehaltene Mikropipette an der Spitze abgewischt ist, verschließe ich mit dem Daumen die Spitze des Saugrohrs, halte mit zwei Fingern derselben Hand den Saugschlauch, damit das daran befindliche Mundstück beim Schütteln die Pipette nicht zerschlagen kann, und schüttele eine viertel Stunde heftig durch. Mit der Lupe kann man sich überzeugen, daß die Mischung schon bald eine gleichmäßige innerhalb des Pipettenbauches geworden ist.

Sodann blase ich aus der Pipette unter fortwährendem, leichtem Schütteln, soweit es der Schlauch erlaubt, ungefähr die Hälfte des viskosen Inhaltes aus und setze schnell einen kleinen Tropfen in die Mitte der bereitstehenden, gesäuberten Zeiss-Thomakammer. Sofort muß das Deckglas aufgelegt werden und unterm Mikroskop auf gleichmäßige Verteilung geprüft werden.

Ich lasse nun die Kammer so lange stehen, bis ich in den verschiedenen Höhenlagen an verschiedenen Stellen kein schwebendes Teilchen mehr finde. Je nach dem Feinheitsgrad und der Viskosität des Dispersionsmittels dauert dies 2—24 Stunden.

Hat sich alles auf dem Boden der Kammer abgesetzt, so werden die Teilchen gezählt.

Es ist selbstverständlich, daß die Zählung desto genauer ist, je mehr Felder der Zeiss-Thomakammer durchgezählt werden. Andererseits ist das Auszählen der feinsten Teilchen, zumal bei trübem Wetter, fürs Auge ziemlich anstrengend (Achromat D, Huygensokular 5, C. Zeiss). Ich habe deshalb meist nur die

Tabelle VIII.

56	59	55	55	59	58	55	52
53	58	54	56	59	57	55	54
55	54	56	58	57	54	53	54
51	54	57	53	49	55	54	55

215 | 225 | 222 | 222 | 224 | 224 | 217 | 215

Summe 1764 : 32 = 55,125 Teilchen pro 1 Feld.

diagonal liegenden Felder des großen Quadrats — also 32 Felder — durchgezählt. Nur wenn die Felder zu große Unterschiede ergaben, habe ich zur Sicherheit mehr durchgezählt. Z. B. zählte ich bei einer Probe CII (siehe Tab. VIII):

Es enthalten also:

0,00025 ccm Mikropipette = 1 Feld 55,125 T.
 0,02 ccm Meßzylinder = 1 ccm Mikropipette 220 500 000 T.
 1,39835 g Grünerde = 10,00 ccm Meßzylinder 110 250 000 000 T.
 1,000 g Grünerde 78 843 000 000 T.
 CII Teilchenzahl = Tz = 78,843.

Als Teilchenzahl = Tz bezeichne ich die Anzahl Milliarden Teilchen pro 1 g Substanz. Diese Teilchenzahl könnte man als relative bezeichnen im Gegensatz zur spezifischen Teilchenzahl = Tz spez. = Anzahl Milliarden Teilchen pro 1 ccm Substanz, die erst Vergleichsgrößen der Dispersion zwischen Substanzen von verschiedenem spezifischen Gewicht gibt.

Die verschiedenen Versuchsreihen ergaben folgende Zahlen.

Tabelle IX. Versuchsreihe C.

Versuch	Gewicht der Mischung	p = mg Grünerde	Angewandte ccm der Mikropipette	Teilchen pro 1 Feld	Tz
CI	12570 mg in 10 ccm	4178,85 mg in 10 ccm	0,045 ccm von 10 ccm	4,8725	1,05
CII	10860 „ „ 10 „	1398,35 „ „ 10 „	0,02 „ „ 10 „	55,125	78,84
CIII	11325 „ „ 10 „	2146,35 „ „ 10 „	0,015 „ „ 50 „	19,188	119,2
CIV	111920 „ „ 100 „	19382 „ „ 100 „	0,005 „ „ 100 „	33	136,21
CV	110410 „ „ 100 „	16927 „ „ 100 „	0,005 „ „ 100 „	71,6875	338,01

Tabelle X. Versuchsreihe E.

Versuch	Grünerde	Angewandte ccm der Mikropipette	Teilchen pro 1 Feld	Tz
EIV	1000 mg in 10 ccm	0,02 ccm von 10 ccm	10,06	19,17
EV	500 „ „ 10 „	0,04 „ „ 10 „	13,09375	24,87
EVI	500 „ „ 10 „	0,04 „ „ 10 „	19,28125	36,67
EVII	500 „ „ 10 „	0,04 „ „ 10 „	32,125	61,03
EVIII	500 „ „ 10 „	0,04 „ „ 10 „	42,3125	80,39

Tabelle XI. Versuchsreihe D.

Versuch	Gewicht der Mischung	p = mg Pfirsinger Weißerde	Angewandte ccm der Mikropipette	Teilchen pro 1 Feld	Tz
DI	11 170 mg in 10 ccm	2104,3 mg in 10 ccm	0,02 ccm von 10 ccm	30,979	29,44
DII	10 620 „ „ 10 „	1115,1 „ „ 10 „	0,02 „ „ 10 „	24,556	44,04
DIII	10 790 „ „ 10 „	1420,9 „ „ 10 „	0,015 „ „ 10 „	37,40625	66,69
DIV	10 480 „ „ 10 „	863,31 „ „ 10 „	0,02 „ „ 10 „	60,8852	141,05

Bei der Versuchsreihe E nahm ich bei den Zählungen der trocknen eingewogenen Grünerde als Dispersionsmittel sowohl für den Mischzylinder als auch für die Mikropipette drei Teile

dickes Leinöl + einen Teil Terpentinöl. Nur bei der größeren Probe E IV verwendete ich dabei reines Leinöl.

Ich zählte jede Probe bei eventuell neuer Einwage dreimal durch und erhielt gut übereinstimmende Zahlen.

Die Tabellen zeigen in der Teilchenzahl, daß ich durch die Abschlammungen oder Mahlung einen steigenden Feinheitsgrad, mithin wachsende Oberfläche pro Gewichtseinheit erhalten habe.

Da ich nun den Feinheitsgrad der verschiedenen Proben festgestellt habe, komme ich auf die Adsorptionsversuche zurück. Am deutlichsten tritt der Einfluß der Dispersion auf die Adsorption hervor, wenn ich die Adsorptionsversuche alle auf 100 g Silikat pro einen Liter nach der Totaladsorptionsformel berechne, die, wie ich schon oben sagte, giltig ist.

Die Logarithmen der Werte Silikat und bas. Farbe sind im rechtwinkligen Koordinatensystem eingetragen.

Tabelle XII. Versuchsreihe C.

Versuche	Grünerde mg	Brillant- grün mg	Volum. ccm	Faktor β	Milliard. Teilchen
C I	100 000	939,94	1000	987,98	105,73
C II	100 000	8000,2	1000	233	7884,3
C III	100 000	9601,8	1000	206	11 920
C IV	100 000	15 886	1000	146,7	13 621
C V	100 000	27 228	1000	102	33 881

Tabelle XIII. Versuchsreihe E.

E IV	100 000	2123,5	1000	569,994	1917,55
E V	100 000	2203,5	1000	556	2487,8
E VI	100 000	4043,9	1000	369,16	3667,6
E VII	100 000	4505,1	1000	343,24	6103,7
E VIII	100 000	6178,8	1000	277,35	8039,4

Tabelle XIV. Versuchsreihe D.

	Pfirsching. Weißerde			
D I	100 000	3607,5	1000	80,872
D II	100 000	4667,7	1000	64,64
D III	100 000	4882	1000	62,166
D IV	100 000	8574,4	1000	38,1

Fig. 7

Die Skizze zeigt, daß die Menge der verbrauchten bas. Farbe von dem Feinheitsgrad, mithin der Oberfläche des Silikats abhängt. Ande-

rerseits entspricht der bas. Farbe die Größe des Faktors β , folglich steht die Größe des Faktors β im Verhältnis zur Oberfläche des Adsorbens.

Auch die Versuche⁴⁾ von E. Lockemann und M. Paucke zeigen dies. Ich habe nachgewiesen mittelst der Zählung mit der Zeiss-Thomakammer⁵⁾, daß durch Fällung bei höherer Temperatur die Teilchen gröber werden als bei niedriger Temperatur, folglich ihre Oberfläche pro Gewichtseinheit eine kleinere wird. Daher werden 5 mg Arsen (Lockemann und Paucke) bei 0° von 180 mg gefälltem Eisen-

oxydhydrat, bei 25° von 230 mg, bei 80° von 300 mg adsorbiert.

In der Skizze verbindet die Linie AC alle Schnittpunkte der Lote auf Faktor β und bas. Farbe und endet im C. Folglich gibt die Linie DB den Punkt an, wo Faktor $\beta = 0$ ist, wo der größtmögliche Feinheitsgrad erreicht ist, und wo die größtmögliche Menge Brillantgrün adsorbiert wird.

Fig. 8

Um nun zu erfahren, ob dieselbe Oberfläche z.B. 100 qm sowohl bei den groben, als auch bei den feinen Proben stets dieselbe Menge Brillantgrün adsorbiert, oder mit andern Worten, ob die gleiche Gewichtsmenge Brillantgrün stets die gleiche Oberfläche der verschiedenen feinen Proben maximal anfärbt, muß ich die Oberfläche berechnen können.

Die Teilchen haben aber ganz unregelmäßige Gestalt, ja ich gehe wohl nicht fehl, wenn ich annehme, daß von den Milliarden Teilchen nicht zwei dieselbe Form haben. Ich kann also die wirkliche Oberfläche nicht berechnen. Um nun doch einen Anhalt zu be-

kommen, habe ich alle Teilchen als Kugeln berechnet und diese Oberfläche zum Vergleich genommen.

Berechnete ich mir das Gewicht eines Teilchens, sein Volumen, seinen Durchmesser als Kugel und seine Oberfläche, und ziehe diese Berechnungen zusammen, so erhielt ich folgende Formel:

$$F \text{ cm}^2 = \sqrt[3]{\frac{Tz. \cdot 10^9 \cdot k \cdot g^3}{s^2}}$$

F = Oberfläche in qcm

Tz. $\cdot 10^9$ = Milliarden Teilchen pro 1 g

g = Gramm Substanz

s = spez. Gewicht

$k = 113,0976 = \frac{\pi^3}{(1/6 \pi)^2}$ = ein für Kugeln gleichbleibender Faktor.

⁴⁾ Koll-Zeitschr. 8, 282 (1911).

⁵⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 128 (1915).

Aus der Oberfläche läßt sich natürlich auch die Teilchenzahl berechnen:

$$Tz \cdot 10^9 = \frac{F^3 \text{ qcm} \cdot s^2}{k \cdot g^3}$$

Zur Berechnung der Oberfläche, die 1 g Brillantgrün rein Kristalle in 1 Liter adsorbiert, ist zunächst die Menge Silikat nach der Total-Adsorptionsformel zu bestimmen: $E = \beta \cdot A^p$

E = Silikat

β = Faktor β .

A = Brillantgrün

p = tg $\angle$.

Nun ist durch einfache Multiplikation aus dieser Menge Silikat die Teilchenzahl nach den früheren Befunden zu berechnen und daraus nach der oben angegebenen Formel die Oberfläche, in der Tabelle in Quadratmetern angegeben.

Tabelle XV. Versuchsreihe C.

1 g Brillantgrün rein Kristalle wird adsorbiert von:			
Versuch	Grünerde g	Tz	Oberfläche als Kugeln qm
CI	104,36	110,34	27,21
CII	24,6	1938	26,9
CIII	21,753	2592,8	27,3
CIV	15,5	2109	20,4
CV	10,8	3648,3	19,21

Tabelle XVI. Versuchsreihe E.

EIV	60,2	1153	41,2
EV	58,7	1460	43,9
EVI	38,9	1427	33,1
EVII	36,2	2212	36,5
EVIII	29,3	2353	32,3

Tabelle XVII. Versuchsreihe D.

	Pfirsinger Weißerde		
DI	32,8	965	28,5
DII	26,2	1154	26
DIII	25,2	1680	28,8
DIV	15,5	2179	22,6

Zunächst ergeben die Befunde, wie ja zu erwarten war, keine Uebereinstimmung in der Größe der Oberfläche. Ferner ist bei allen drei Versuchsreihen die gefundene Oberfläche, die 1 g bas. Farbe adsorbiert, bei den größeren Partien größer, bei den feineren kleiner. Das würde besagen: Je größer die Oberfläche, desto weniger Brillantgrün wird adsorbiert. Das ist meiner Ansicht nach nicht richtig, denn bei verschiedenen Mengen einer Substanz von gleichem Feinheitsgrad entsprechen die Mengen

bas. Farbe durchaus den in der gleichen Art berechneten Oberflächen.

Ich habe nach einer Erklärung gesucht, warum scheinbar die Oberflächeneinheit der feineren Proben mehr bas. Farbe adsorbierte, als die der größeren.

Zuerst nahm ich an, die Adsorption sei eine chemische Reaktion, die in einer überall gleich tiefen Oberflächenschicht der unlöslichen Silikate stattfindet. Rechnete ich z. B. mit einer 5 μ tiefen Reaktionsschicht auf den „Kugeln,“ so erhielt ich bei den 110 Milliarden Teilchen der größeren Probe CI eine 0,1672 g schwere Reaktionsschicht, bei den 3648 Milliarden Teilchen der feineren Probe CV nur eine 0,1167 g schwere Reaktionsschicht. Diese Erklärung ist also nicht stichhaltig, denn die Befunde besagen das Umgekehrte.

Zweitens konnten die groben Teilchen ihrer größeren Widerstandskraft wegen gegen das Zermahlen eine Körperform haben, die der Kugelgestalt näher kam, also eine kleinere Oberfläche ergab, während die feineren Teilchen vielleicht mehr zu Plättchen zerquetscht waren und daher eine größere Oberfläche gehabt hätten. Aber auch hier ergab die Prüfung mittelst direkter Messung mit dem Mikroskope das Gegenteil. Ich maß mittelst Mikroskop die Länge, Breite und Höhe der verschieden großen Teilchen von CI und CV., setzte das kleinste gefundene Maß als 1 ein und berechnete die zwei größten Dimensionen als Seiten einer Fläche.

CI	Höhe : Fläche	CV	Höhe : Fläche
1	: 300	1	: 12
1	: 324	1	: 0,96
1	: 164	1	: 14,5
1	: 283	1	: 6
1	: 94	1	: 8,2

Die mir sehr wahrscheinliche Erklärung ist die folgende:

Die feineren Teilchen, mit einem Durchschnittsdurchmesser von 1,3 μ , als Kugel berechnet, sind durch die Gewalt der Mahlsteine zerrissener, haben wahrscheinlich Sprünge, die durch und durch gehen, da ja die kleine Menge Substanz weniger Widerstand leisten kann; ihre Oberfläche ist wesentlich aufgerauter, als die der größeren Teilchen, folglich haben sie auch eine wesentlich größere adsorptionsfähige Oberfläche. Die einzeln freiliegenden feinsten Teilchen sind unterm Mikroskop nie durchsichtig, weil an ihren zahllosen rauhen Stellen ihrer Oberfläche fast alles Licht abgelenkt resp. nach unten reflektiert wird.

Die gröberen Teilchen mit einem Durchschnittsdurchmesser von $8,9\mu$, als Kugel berechnet, sind noch nicht so zertrümmert, sie haben daher auch noch mehr Plättchengestalt behalten, wodurch allerdings ihre Oberfläche relativ größer als die von Kugeln ist. Aber dieser Unterschied ist zu gering im Vergleich zu der Rauheit der zerrissenen feineren Teilchen. Die gröberen Teilchen zeigen unterm Mikroskop fast nie Sprünge, sie sind meist glashell durchsichtig und haben meist glänzende glatte Bruchflächen, also eine kleinere, relativ schwächer adsorptionsfähige Oberfläche.

Einen Anhalt zu dieser meiner Ansicht finde ich auf einem anderen Gebiet. Es ist wohl von allen Fachleuten, die mit Strichfarben zu tun haben, beobachtet worden, daß dieselbe Farbe in Oel desto besser deckt, je feiner sie zermahlen ist. Auch Wilh. Ostwald⁶⁾ hat diese Beobachtung vor kurzem bestätigt. Die feineren Teilchen haben eben eine rauhere Oberfläche, die das Licht stärker absorbiert, als die der gröberen Teilchen, die Licht reichlich durch ihre glatten Flächen hindurchgehen lassen, wie auch alle Beobachtungen der einzelnen freiliegenden Teilchen unterm Mikroskop bestätigen.

Ganz feine Teilchen, wie sie sich durch Mahlen nicht annähernd erhalten lassen, von der Größe feiner kolloider Teilchen von ungefähr Lichtwellengröße, decken wieder gar nicht in Oel. Das sind aber eben gefällte Teilchen, Teilchen mit relativ glatter Oberfläche, und kommen daher hier nicht in Frage. Meine Ansicht über Deckkraft auf Grund meiner Befunde mittelst der Zeiss-Thomakammer beabsichtige ich an anderer Stelle zu äußern.

Zusammenfassung:

1. Das angestrebte Ziel, mittelst der Adsorption die Teilchenzahl jeder Substanz bestimmen zu können, habe ich auf dem eingeschlagenen Wege nicht erreicht.

2. Der Tangentenwinkel der Totaladsorptionsformel ist nicht abhängig von dem Feinheitsgrad resp. der Oberfläche. Er ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Adsorbens und des Adsorbendums.

3. Es ist gezeigt worden, daß die Größe des Faktors β der Totaladsorptionsformel bei derselben Substanz von dem Feinheitsgrad resp. der Oberfläche abhängt. Je gröber die Substanz, desto größer ist Faktor β .

4. Die Teilchenzahl bedingt bei derselben Substanz mit der Geschwindigkeit der Adsorption, weil eine größere Anzahl Teilchen pro Volumeneinheit dem Adsorbendum Gelegenheit gibt, die Adsorptionsfläche schneller und öfter zu treffen.

5. Es ist bei den verwendeten Substanzen sehr wahrscheinlich gemacht worden, daß die Stärke der Adsorption nur von der Oberfläche bei gleichen Bedingungen abhängt.

Nachtrag.

Herr Prof. Dr. Wo. Ostwald war so liebenswürdig, mich auf Arbeiten aufmerksam zu machen, die die Abhängigkeit der Adsorption vom Dispersionsgrad behandeln: H. E. Wöhler, Zeitschr. f. anorg. Chem. **59**, 203 (1908), K. Estrup, Koll.-Zeitschr. **7**, 299 (1910), und **10**, 161 (1912). Ferner wäre es nicht ausgeschlossen, daß die Adsorption der Oberflächeneinheit bei wachsender Dispersität zunähme, da der numerische Wert der Oberflächenspannung, Kapillardruck usw. bei großer spezifischer Oberfläche sich ganz erheblich numerisch ändert.

Die Arbeit von H. E. Wöhler ist mir hier leider nicht zugänglich. Der Aufsatz von K. Estrup, Koll.-Zeitschr. **10**, 166 (1912), zeigt, daß dieser Forscher schon bewiesen hat, daß Faktor β sich mit der Dispersität ändert, daß aber Winkel p bei demselben Adsorbens bei verschiedener Dispersität gleich bleibt. Ich habe also, ohne es bisher zu wissen, eine Bestätigung der Estrup'schen Resultate erhalten.

Was nun die Oberflächenspannung bei höherer Dispersität anbelangt, so ist sicher, daß meine Versuche nicht alle beweisen, daß die Größe der Adsorption nur von der der Oberfläche abhängt. Aber immerhin finde ich bei den Versuchen CI, II, III, EVI, VIII, DI, III untereinander dieselbe Oberfläche pro 1 g Brillantgrün, obgleich bei diesen Proben schon sehr große Dispersionsunterschiede bestehen. Bei den Versuchen EVI, VII und DII, III finde ich sogar eine kleinere Oberfläche pro 1 g Brillantgrün bei den gröberen Proben (EVI, DII), als bei den feineren (EVII, DIII). Es bleiben also nur fünf Versuche CIV, V, EIV, V, DIV übrig, die meiner Annahme entgegenstehen.

Auch P. P. von Weimarn scheint meiner Ansicht zuzuneigen. Er sagt in Koll.-Zeitschr. **6**, 34 (1910): „Auf Grund der vorangehenden theoretischen Analyse ist zu folgern, daß die Einheit der Oberflächenschicht eines kristallinen Stoffes, sei es in groben Kristallen oder in fein zerkleinertem Zustand, aus der Lösung oder

⁶⁾ Koll.-Zeitschr. **17**, 73 (1915).

Gasatmosphäre Stoffquantitäten adsorbiert, die sich wenigstens in ihrer Größenordnung nicht stark unterscheiden.*

Andererseits, nehme ich an, die Oberflächeneinheit adsorbiere bei höherer Dispersion stärker und suche damit meine Befunde graphisch in Einklang zu bringen, so müßte ich bei mehreren

Versuchen nur die Hälfte Teilchen gefunden haben, oder die Adsorptionsversuche wären mit Fehlern von 50 Proz. behaftet. Da aber alle Kontrollen meiner Versuche gut stimmten, halte ich solche Fehler für ausgeschlossen und muß mich einstweilen mit meiner obigen Erklärung bescheiden.

Bericht über die Fortschritte in der Gerbereichemie in den Jahren 1913–15.

(Schluß.)

Von R. Lauffmann (Freiberg i. Sa.)

(Eingegangen am 14. Mai 1916.)

Für die quantitative Gerbstoffbestimmung sind wieder einige Abänderungen des offiziellen Verfahrens sowie auch einige neue Verfahren angegeben worden. G. Bennett¹²³⁾ nimmt an, daß beim Schüttelverfahren auch Stoffe vom Hautpulver aufgenommen werden, die als Nichtgerbstoffe zu betrachten sind und daß daher die gerbenden Stoffe zu hoch gefunden werden. Er versuchte daher, das offizielle Gerbstoffverfahren dahin abzuändern, daß sich höhere Nichtgerbstoffe und demgemäß niedrigere gerbende Stoffe ergeben und findet, daß dieses zu erreichen ist, wenn man das Hautpulver vor dem Chromieren genau neutralisiert, ferner die Entgerbung bei einer Gerbstofflösung von nur etwa der halben Analysenstärke und mit nur 5 g anstatt 6,5 g trockenem Hautpulver vornimmt und endlich als Chromierungsflüssigkeit an Stelle von $\text{Cr}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3$ die stärkere basische Salzlösung $\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ verwendet. In der Frage des „Unlöslichen“ in Gerbstoffauszügen weist W. Möller¹²⁴⁾ auf die von O. Sommerhoff¹²⁵⁾ festgestellte gerberische Wirksamkeit von unlöslichen Metallgallerten und von Phlobaphenen und ferner auf Äußerungen von Procter, v. Schroeder, Eitner, Bogh und Fahrion hin, aus denen geschlossen werden könne, daß die schwerlöslichen Gerbstoffe in Verbindung mit den leichtlöslichen eine gerbende Wirkung ausüben. Möller meint, daß diesen Verhältnissen bei der Gerbstoffanalyse nicht genügend Rechnung getragen wird, da die Phlobaphene sich bei der für die Analyse vorgeschriebenen Konzentration der Gerbstofflösung zum größten Teil unlöslich abscheiden und daher im Ana-

lysenergebnis als gerberisch unwirksame Stoffe erscheinen, während sie bei den in der Praxis angewendeten höheren Brühenstärken vielfach wieder in Lösung gehen und wirksam würden. Er gibt daher ein Verfahren an, das eine scharfe Bestimmung der wirklichen, nicht gerbend wirkenden unlöslichen Stoffe gestatten soll, indem das Unlösliche bei einer Temperatur der Gerbstofflösung von 90–100° abfiltriert wird.

Mit Bezug hierauf ist zu bemerken, daß dieses Verfahren einen Maßstab für die Löslichkeitsverhältnisse der Gerbstoffauszüge in der Praxis auch nicht liefern kann und daß dem Umstande, daß die Gerbstoffauszüge bei den in der Praxis angewendeten Brühenstärken meist andere Löslichkeitsverhältnisse zeigen als bei den Lösungen für die offizielle Gerbstoffanalyse, durch ein schon früher von Joh. Paeßler und Veit¹²⁶⁾ angegebenes Verfahren zur Bestimmung der Löslichkeit und des nutzbaren Gerbstoffes bei Gerbstoffauszügen Rechnung getragen wird.

Zur Bestimmung des Gerbstoffes mit aktiviertem Aluminium benutzt Kohn-Abrest¹²⁷⁾ nicht wie Wislicenus „gewachsene Tonerde“ sondern Aluminiumblech. Wenn aller Gerbstoff niedergeschlagen ist, wird das Blech herausgenommen und in der entgerbten Flüssigkeit der Gehalt an Nichtgerbstoffen bestimmt.

Bei Untersuchung der bei der Ausfällung des Gerbstoffes durch Aluminium sich bildenden Aluminium-Gerbstoffverbindungen fand Kohn-Abrest, daß diese bei Behandlung mit Schwefelsäure oder Salzsäure wasserlösliche Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung bilden, die neben Aluminium und Gerbstoff auch Schwefelsäure oder Chlor enthalten. Kohn-Abrest

¹²³⁾ G. Bennett, Journ. of The Amer. Leather Chem. Assoc. 1915, 87 und Referat Collegium 1915, 349.

¹²⁴⁾ W. Möller, Ledertechn. Rundschau 1913, 257 und Collegium 1913, 473.

¹²⁵⁾ O. Sommerhoff, Collegium 1913, 381.

¹²⁶⁾ Joh. Paeßler u. Veit, Collegium 1908, 295.

¹²⁷⁾ Kohn-Abrest, Journ. of the Amer. Leather Chem. Assoc. 1914, 260.