11. *Über den Vorgang der Abscheidung eines Kolloides im elektrischen Strome; von August Schmauss.*

Es ist bekanntlich eine *wesentliche* Eigenschaft der kolloidalen Lösungen, daß beim Hindurchleiten eines elektrischen Stromes die gelösten Teilchen sich an einer der beiden Elektroden abscheiden.

Von J. Billitzer¹⁾ ist gezeigt worden, daß sich die Kolloidteilchen in gewissem Sinne wie *Jonen* verhalten, und daß ihre Überführung im elektrischen Strome einer Art Elektrolyse entspricht.

Studieren wir den Vorgang, um den Einfluß von Konvektionsströmungen möglichst zu vermeiden, in einer dünnen Schicht der kolloidalen Lösung, die etwa auf eine Glasplatte ausgegossen sei, dann wird sich uns einige Zeit, nachdem der Strom geschlossen wurde, folgendes Bild bieten (Fig. 1):

Fig. 1.

Es sind drei Zonen zu unterscheiden. In der Zone I erfolgt die Abscheidung des Kolloids an der Elektrode, deren Ladung, wie man annehmen darf, der des Kolloids entgegengesetzt ist.

In der Zone II ist die Flüssigkeit unverändert, die Zone III ist frei vom Kolloid.

Die Breite der Zone III ist bedingt durch die Wanderungsgeschwindigkeit des Kolloids, die nicht groß sein kann — verglichen mit Ionengeschwindigkeiten — da einerseits die zu bewegendenden Teilchen groß sind, wie wir aus der ultramikroskopischen Untersuchung wissen²⁾, andererseits ihre Ladung

1) J. Billitzer, Ann. d. Phys. 11. p. 914. 1903.

2) H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. 10. p. 1. 1903; A. Cotton u. H. Mouton, Compt. rend. 138. p. 1584 u. 1692. 1904.

klein ist, was aus den Fällungsversuchen von Billitzer¹⁾ hervorgeht.

Das in Fig. 1 dargestellte Bild erhalten wir bei der *Elektrolyse von Kolloiden*, die in einer *schlechter als reines Wasser leitenden Flüssigkeit* gelöst sind.

Ist das *Lösungsmittel Wasser*, dann kompliziert sich die Erscheinung.

Die folgenden Versuche wurden mit kolloidalen Gold- und Silberlösungen angestellt, die nach dem Bredigschen Verfahren²⁾ hergestellt waren.

Zwei Platindrähte tauchten in die auf eine Glasplatte ausgegossene Lösung. War dann der Strom einige Minuten hindurchgegangen, dann war der Anblick der in Fig. 2 schematisch dargestellte.

In Zone I erfolgte zunächst Abscheidung des Kolloids an der Anode. Nachdem einiges Kolloid dort ausgefällt war, sah man die Grenze einer Zone II mit gleichmäßiger Geschwindigkeit gegen die Kathode zustreben. In dieser Zone erfolgte die Abscheidung des Kolloids in Ringen, welche konzentrisch zur Anode lagen. In Zone III war die ursprüngliche kolloidale Lösung unverändert. Von der Kathode her rückte mit gleichmäßiger Geschwindigkeit eine

Fig. 2.

Zone IV mit scharfer Grenze gegen Zone III vor. In dieser Zone war die Flüssigkeit dunkler gefärbt als in der ursprünglichen Lösung. In Zone V, die sich ebenfalls gleichmäßig gegen die Anode hin vergrößerte, war kein Kolloid mehr enthalten.

Es wurde der Strom geöffnet, um zu sehen, ob die Ausbildung dieser Höfe durch eine gewöhnliche Diffusion von an den Elektroden abgeschiedenen Zersetzungsprodukten bedingt sei. Da sich die Grenzen nicht weiter verschoben, mit erneutem Ein-

1) J. Billitzer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 113. p. 1163. 1904.

2) G. Bredig, Anorgan. Fermente, Leipzig 1901.

setzen des Stromes jedoch sofort die Wanderung fortsetzten, war gezeigt, daß die *Ausbildung der Höfe eine direkte Wirkung des Stromes* war. Ließ man den Strom länger geschlossen, so daß die Zonen II und IV bis zu gegenseitiger Berührung vordrangen, dann *erfolgte hier die Abscheidung des ganzen* in der Zone IV *noch in Lösung befindlichen* und auf die Grenze zwischen II und IV zustrebenden *Kolloides*.

Die Erscheinung hat viel Ähnlichkeit mit den von Lehmann¹⁾ an Suspensionen von Tusche beobachteten Vorgängen, wenn durch dieselben ein elektrischer Strom geleitet wurde, und soll mit Rücksicht auf die neueste Theorie der Kolloide von Billitzer²⁾, die die *Bedeutung der Ladung des Kolloides für sein Verhalten* betont, eingehender studiert werden.

Zunächst wurde die *Geschwindigkeit der Ausbreitung der Höfe* II und IV gemessen. Es ergab sich für die Gold- und Silberlösung die Geschwindigkeit pro Sekunde für den Hof II im Mittel zu 0,00026 cm, für den Hof IV zu 0,00040 cm für den Potentialabfall von 1 Volt pro 1 cm (gemessen mit 50 Volt Spannung und 10 cm Elektrodenabstand).

Diese *Geschwindigkeit* ist sehr groß und hat *dieselbe Größenordnung wie die der meisten einwertigen Ionen*. Es müssen starke elektrische Kräfte wirksam sein, da das elektrische Feld der angelegten Potentialdifferenz den großen, schwach geladenen Kolloidteilchen keine solche Geschwindigkeit erteilen könnte.

Einen näheren Einblick in den Vorgang verschaffte die Messung der Stromstärke. Es wurde an die 10 cm voneinander entfernten Platinstifte, welche als Elektroden dienten, eine Potentialdifferenz von 50 Volt angelegt und der Verlauf der Stromstärke gemessen. Es zeigte sich eine *Zunahme* der Stromstärke, die so lange anhielt, bis die Zonen II und IV zu gegenseitiger Berührung gelangten. Trat diese ein, dann nahm die Stromstärke schnell ab.

Dadurch war die Ausbildung der Höfe in ersichtlichen Zusammenhang mit der von Kohlrausch und Heydweiller³⁾

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chemie 14. p. 306. 1894.

2) J. Billitzer, l. c. 113. 1098.

3) F. Kohlrausch u. A. Heydweiller, Wied. Ann. 54. p. 392. 1895.

studierten Erscheinung gebracht, daß in Salzlösungen und auch in reinem Wasser, das stets noch Spuren eines Salzes enthalten kann, beim Hindurchleiten eines Stromes der Widerstand abnimmt, um nach erreichtem Minimum wieder anzusteigen.

Die Erklärung für diese Erscheinung liegt in der Bildung von H- bez. OH-Verbindungen an den Elektroden, welche besser leiten als das vorhandene Salz. Es bildet sich an der Kathode die Base, an der Anode die Säure; infolgedessen findet sich um die Kathode ein Hof mit negativ geladenen Ionen, die unter dem Einfluß des auf sie wirkenden Feldes zur Anode wandern, von der Anode her werden dem Kation die positiven Ionen der Säure nachgesandt.

Der bekannte Vorlesungsversuch der Elektrolyse einer Lösung von Na_2SO_4 , der Lackmustinktur beigemischt ist, gibt im Prinzip den Vorgang bei unserem Kolloid. Was dort *chemische* Wirkung der Zersetzungsprodukte auf die Farbstofflösung bedeutet, muß sich bei unserer Kolloidlösung darstellen als Wirkung der Ionen auf die geladenen Kolloidteilchen.

Es ist von Billitzer¹⁾ eingehend gezeigt worden, daß bei der Koagulierung von Kolloiden durch Elektrolyte stets das entgegengesetzt geladene Ion mitgefällt wird. Dabei dient *ein Ion als Kondensationskern* so vieler Kolloidpartikelchen, daß das Konglomerat ungeladen ist. Eine wässrige Lösung eines Kolloids ist um so haltbarer, je weniger Elektrolyt mitgelöst ist. Da auch in reinstem Wasser noch Ionen vorhanden sind²⁾, kann eine Kolloidlösung nur eine begrenzte Lebensdauer haben. Das „Altern“ kolloidaler Lösungen besteht gerade in dem Zusammenschluß der kolloidalen Teilchen zu mehreren, das unter dem Einfluß der „sammelnden“ Ionen erfolgt. Das „Altern“ ist also eine sehr langsame Koagulation (vgl. die Beobachtung von Schmauss³⁾ und neuerdings von Cotton und Mouton⁴⁾ an Fer Bravais) infolge der geringen Konzentration der fällen-

1) J. Billitzer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 113. p. 1163. 1904.

2) F. Kohlrausch u. A. Heydweiller, l. c. p. 394.

3) A. Schmauss, Ann. d. Phys. 12. p. 187. 1903.

4) A. Cotton u. H. Mouton, Compt. rend. 1905. p. 349.

den Ionen. Von Billitzer ist gezeigt worden, daß eine *mittlere* Konzentration des Kolloides die beste ist.

Auf Grund dieser Beobachtungen kann die beschriebene Hofbildung vollständig erklärt werden: An der Anode ist ein *Überschuß* an positiv geladenen Ionen vorhanden, welche unter dem Einflusse des elektrischen Feldes zur Kathode wandern. Auf diesem Wege begegnen sie den entgegengesetzt geladenen Kolloidteilchen, deren Koagulation sie herbeiführen. Desgleichen ist an der Kathode ein *Überschuß* an negativ geladenen Ionen vorhanden, welche zur Anode getrieben werden. Da diese Ionen mit den Kolloidteilchen *gleichgeladen* sind, werden sie dieselben nach der Anode hin abstoßen. Zur Wirkung des elektrischen Feldes auf die negativ geladenen Kolloide *addiert* sich die elektrostatische Wirkung der Ionen auf die gleichgeladenen Kolloide. Die Folge ist eine steigende Konzentration der Zone IV an Kolloidteilchen, die, wie die mikroskopische Untersuchung ergeben hat, noch vollständig in „Lösung“ sind, da ja die gleichgeladenen Ionen geradezu als „Schutzkolloid“ wirken. Kommt die Zone IV mit der Zone II zur Berührung, die einen Überschuß an positiven Ionen heranträgt, dann muß in Anbetracht der hohen Konzentration des Kolloides hier *alles* heranwandernde Kolloid ausfallen.

Es ist noch die in der Fig. 2 angedeutete Erscheinung zu besprechen, daß in Zone II *die Abscheidung des Kolloides* in zu der Anode konzentrischen Ringen, also *periodisch*, erfolgt. Die Erklärung liegt in der bereits erwähnten Tatsache, daß *ein* Ion *mehrere* Kolloidteilchen „kondensieren“ muß, bis seine Ladung neutralisiert ist. Das Ion wird sich mit seinem Überschuß an elektrischer Ladung so lange fortbewegen, bis es die entsprechende Anzahl Kolloidteilchen gesammelt hat. Es wird also eine kleine Zone der Lösung von Kolloid befreit, während unmittelbar daneben Koagulation erfolgt. Diese periodische Abscheidung ist besonders gut zu sehen, wenn die Lösung in einer Kapillare der Elektrolyse unterworfen wird. Dann ordnen sich die Abscheidungen senkrecht zur Rohrachse an und gewähren den Anblick von äußerst niedlichen Kundtschen Staubfiguren.

Die Figuren, die man unter verschiedenen Bedingungen

erhalten kann, erinnern an die zuerst von Liesegang¹⁾ studierten periodischen Abscheidungen aus übersättigten Lösungen bei Diffusionsvorgängen. Die Analogien zwischen beiden Erscheinungen sind weitgehende und bestätigen die Vermutung Bechholds²⁾, daß man kolloidale Lösungen als „metastabile“ Lösungen auffassen kann, die in der chemischen Dynamik eine große Bedeutung haben.³⁾

München, Physikalisches Institut der Universität.

1) R. Liesegang, *Photogr. Archiv.* 1896. p. 321.

2) H. Bechhold, *Zeitschr. phys. Chem.* 52. p. 185. 1905.

3) W. Ostwald, *Lehrb. der allg. Chemie.* 2. Aufl. II. 2. p. 778.

(Eingegangen 9. Oktober 1905.)