sehr verschiedenen Dispersitätsgrad aufweisen, werden auch in fester Lösung sehr verschiedene Dispersitätsgrade besitzen. Bei ihnen kann man aber einen allmählichen Uebergang zwischen den kolloiddispersen und molekular-

dispersen festen Lösungen, zu denen die Mischkristalle gehören, erwarten.

Delft.

*Laboratorium für anorg. Chemie
Technische Hochschule.*

Ueber die Sedimentation.

Von C. Barus (Providence, U. S. A.).

(Eingegangen am 24. Mai 1911)

Auf Ersuchen des Herausgebers vorliegender Zeitschrift erlaube ich mir, im folgenden ein kurzes Referat meiner bereits vor 25 Jahren erschienenen Versuche über Lehm- und Tripel-suspensionen wiederzugeben, insofern dieselben in ziemlich unzugänglichen, zum Teil vergriffenen amerikanischen Zeitschriften erschienen sind.

Ich habe daselbst betont, daß es sich vorderhand um den Gang kleiner fester Teilchen in Flüssigkeiten handelt, und bin daher in großem Umfange vermittle der jetzt so ge-läufigen Stokes'schen Gleichung an die Untersuchung herangetreten. Ich glaubte da-durch die chemischen von den physikalischen Eigenschaften der Erscheinung genau trennen zu können¹⁾.

1. Dichte. Setzt man also die Geschwin-digkeit der Ausfällung $v = 2 r^2 (\rho - \rho') g / 9 \eta$, wo r den Radius der Teilchen und η die Zähig-keit der Flüssigkeit bedeutet, so wäre zuerst der Dichtigkeitsunterschied $\rho - \rho'$ der festen Teil-chen ρ und der Flüssigkeit ρ' zu bestimmen. Dies habe ich bei den Tripel- und Lehmteil-chen mit dem Pyknometer ausgeführt. Zugleich war eine andere Frage zu erledigen: ob nicht die Teilchen etwa bei der Hydratation auf-quellen und so die Suspension befördern, wie dies von verschiedener Seite (W. H. Brewer) damals vermutet wurde. Um dieser Hypothese näher zu treten, habe ich die Dichten sowohl im Wasser wie im Aether bestimmt, Flüssig-keiten, in welchen derselbe Stoff mit enorm verschiedenen Geschwindigkeiten sedimentiert. Getrocknet wurde bei 200° C während zwölf Stunden, und ferner nach dem Verweilen von 18 Stunden im Vacuo gewogen. Auch bei der Fällung mit Flüssigkeit wurde im Vakuum sieden gelassen. Die Operationen wurden mit einem besonderen Apparat angestellt, worüber im Original nachzulesen ist.

Es ergab sich auf diese Weise für Tripel in Wasser: $\rho = 2,672$, in Aether: $\rho = 2,697$; für Lehm (Bolus) in Wasser: $\rho = 2,639$, in Aether: $\rho = 2,663$. Unterschiede, die den Operationsschwierigkeiten zuzuschreiben sind und im Vergleich zu den Unterschieden der Sedimentationsgeschwindigkeiten gar nicht in Betracht kommen. Es fällt also in bezug auf Dichtigkeit derselbe Stoff sowohl im Wasser, wie im Aether heraus. Die Geschwindigkeits-unterschiede können also einer Volumänderung nicht zugeschrieben werden.

Schließlich habe ich noch gefunden, daß bei verdünnten Suspensionen desselben Stoffs in reinem Wasser die Sedimentation mit kleinerer Geschwindigkeit vor sich geht als bei weniger verdünnten Suspensionen unter sonst gleichen Verhältnissen. Es mag das damit zusammen-hängen, daß bei größerer Turbidität sazarartige nicht entfernbare Verunreinigungen in größerer Masse vorhanden sind als bei größerer Ver-dünnung. Andererseits aber sind bei sehr trüben Medien die Teilchen dichter gelegen, und daher sind wohl die Bedingungen der Aggregation weit günstiger; es fallen eben die vergrößerten Körper rascher heraus. Es sind jedoch die Verhältnisse hier sehr kompliziert und schwer ins reine zu bringen. Die verschiedenen Geschwindigkeiten desselben Stoffs in der Tabelle hängen hiermit zusammen. Man muß eben deshalb derselben trüben Flüssig-keit die Fällungsmittel zusetzen.

2. Zähigkeit. Es zeigte sich nun sofort, daß zwischen der Sedimentationsgeschwindig-keit als Ganzes und der Zähigkeit kein direkter Zusammenhang bestehen kann; oder daß die Sedimentation eine verwickelte Erscheinung sein muß.

Am leichtesten bekommt man hierüber Auf-schluß, wenn man verschiedene Flüssig-keiten nimmt. So ergab sich die Sedimenta-tionsgeschwindigkeit v von Tripel in 10^{-6} cm/Sek.

¹⁾ Man vergleiche Bulletin, U. S. Geological Survey Nr. 36, 1-51 (1886); Amer. Journ. of Sci. 37, 122-129 (1889).

in Aether, Alkohol, Wasser und Glycerin zu
7500 1300 3 0,09;

also im Verhältnis von

2500 : 430 : 1 : 0,03.

Die Zähigkeiten verhalten sich wie

0,003 0,013 0,010 8;

im Verhältnis also von

0,25 : 1,24 : 1 : 800.

Zwischen diesen Zahlen bestehen überhaupt keine direkten Verhältnisse.

Folgendes hübsche Experiment habe ich vorgeführt: Schüttelt man Tripel in einer Probier- röhre mit einer Mischung von Aether und Wasser, so fallen die Teilchen in dem wässerigen Aether sofort heraus, während dieselben in dem ätherischen Wasser wochenlang in Suspension verbleiben. Gibt man ganz trockenen Tripel in eine künstlich getrocknete Aetherflüssigkeit hinein, so ist die Ausfällung nach dem Schütteln so rasch, daß der Aether fast stürmisch aufsteigt.

Weiter habe ich dann die Sedimentations- geschwindigkeit in einer großen Anzahl ver- dünnter Lösungen versucht, und zwar bei ver- schiedenen Körpern (weißer und roter Bolus, Tripel, Talk, Knochenasche), sowie in Lösungen bis zu 15 Proz. von NaCl, CuSO₄, KI, H₂SO₄, MgSO₄, ZnSO₄. Dabei ergab sich, daß Bruch- teile eines Prozents, d. h. so kleine Mengen (bis 0,05 Proz.), daß die Zähigkeit überhaupt nicht meßbar beeinflußt sein konnte, oder gar abnimmt (KCl, KI, KBr, KNO₃ usw.), auf die Sedimentationsgeschwindigkeit ganz merk- lichen Einfluß ausüben. Ich habe daher be- tont, daß es sich hier um einen Vorgang handelt, den man nur mit den elektrolytischen Eigen- schaften der Lösung in Vergleich bringen kann.

Ferner habe ich den Beweis noch so ge- führt, daß ich dieselbe Substanz (Bolus) in Wasser bei 15° und bei 100° untersuchte. Die Geschwindigkeiten waren bei letzterer Temperatur 10 bis 20 mal größer, während sich die Zähigkeiten etwa bloß auf ein Viertel des Wertes bei 15° verkleinerten. Eigentlich stehen die Verhältnisse der beiden Erscheinungen noch weiter voneinander ab, weil bei 100° ein ver- ändertes Präzipitat ausfällt. Eine numerische Uebersicht der Verhältnisse mag hier folgen.

3. Teilchengröße. Es ergab sich also, daß ein Molekel HCl unter 10000 bis 50000 Molekeln Wasser bereits einen Fällungseinfluß ausübt. Man muß also die Wirkungssphäre der ersteren bis auf über 30 mal ihrer Radiusgröße als noch maßgebend schätzen. Das ist nicht befremdend, da die Kapillarkräfte (nach G. Quincke) etwa dreimal so weit herausreichen.

Tabelle der Sedimentationsgeschwindigkeiten, v in 10⁻⁶ cm/Sek., verschiedener fein zerteilter Körper, in verschiedenen Flüssigkeiten; im all- gemeinen bei Zimmertemperatur.

Körper	Flüssigkeit	Temp. bezw. Lösung	v × 10 ⁶
			cm/Sek.
Bolus	Wasser	bei 15°	3
"	"	" 100°	30
"	"	" 15°	3
"	"	" 100°	60
Bolus (weiß)	"	rein	20
Bolus (rot)	"	"	6
Tripel	"	"	80
"	"	NaCl 0,1 %	30
"	"	" 0,2 "	60
"	"	" 0,5 "	90
"	"	" 1,0 "	(600)
Bolus (rot)	"	" 0,05 "	6
"	"	" 0,1 "	7
"	"	" 0,2 "	9
"	"	" 0,4 "	18
"	"	" 0,8 "	150
Bolus (weiß)	"	" 0,05 "	1,5
"	"	" 0,1 "	20
"	"	" 0,2 "	60
"	"	" 0,4 "	150
"	"	" 0,8 "	390

Körper	Flüssigkeit	Lösung	v × 10 ⁶
			cm/Sek.
Tripel	Wasser	NaCl 0,05 %	30
"	"	" 0,1 "	45
"	"	" 0,2 "	54
"	"	" 0,4 "	110
"	"	" 0,8 "	150
"	"	CuSO ₄ 0,01 "	30
"	"	K ₂ 0,01 "	9
"	"	NaCl 0,01 "	9
"	"	H ₂ SO ₄ 0,01 "	(300)
"	"	HCl 0,01 "	(3000)
"	"	rein	9
"	"	KI 0,05 %	1,5
"	"	NaCl 0,05 "	1,5
"	Aether	—	7500
"	Alkohol	—	1300
"	Wasser	—	3
"	Glycerin	—	0,1
"	Methylalkoh.	—	2000
"	Alkohol	—	1200

Die gelösten Stoffe wurden derselben trüben Flüssigkeit zugesetzt. Die trübenden Körper sind demnach in jeder Serie verschieden, selbst bei derselben trockenen Masse.

Die Sedimentation muß nun so vor sich gehen, daß durchweg die potentielle Energie des Systems Partikelchen + Wasser ein Minimum bleibt. Dies ist bei reinem Wasser bis auf gewisse Grenzen bei der Struktur P, W, P, W... der Fall; während z. B. bei Aether die Struktur P, P..., E, E... maßgebend ist. Daher ver-

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 $r \propto 10^6 =$

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).