Zusammenfassend weise ich darauf hin, daß das Phänomen der Koagulation zu einer strengen Scheidung von Kolloiden und Kristalloiden nicht Anlaß geben kann, und ich möchte diesbezüglich an die alten Versuche von Emil Duclaux über die Koagulation von Chininsulfat²³⁾ erinnern, aus denen hervorgeht, daß die Kristallisation eines schwerlöslichen Salzes der Koagulation eines Kolloids überaus ähnelt.

Auch der allgemein angenommene Umstand, daß man Kolloide niemals kristallisieren lassen kann — ein Phänomen, zu dem ich schon wiederholt Stellung genommen habe²⁴⁾ — scheint mir keinen durchgreifenden Unterschied zwischen Kolloiden und Kristalloiden zu bedeuten.

Die organischen Kolloide.

Eine Schwierigkeit bezüglich der organischen Kolloide ist jetzt noch aufzuklären. Betrachten wir z. B. die Stärke: Ihr leichter Zerfall in Maltose unter dem Einflusse der Amylase läßt doch die Annahme als sehr wahrscheinlich gelten, daß sie durch Zusammentritt von Maltosemolekülen unter Wasseraustritt entstanden ist. Die Maltose ist aber kein Elektrolyt; wie kann man es sich da vorstellen, daß ein Konglomerat von Maltosemolekülen sich wie ein Elektrolyt verhält und elektrolytisch dissoziiert?

Diese anscheinend schwerwiegende Schwierigkeit schwindet, wenn man bedenkt, daß die Stärke niemals rein ist, sondern immer mineralische Substanzen enthält; aller Wahrscheinlichkeit nach sind es dann diese, die die Ionen bilden. Ebenso verhält es sich mit dem Gummiarabikum, das gleichfalls aus Zuckern unter Dehydratation entstanden ist und mineralische

Substanzen enthält, die ihm Elektrolyteigenschaften verleihen. Es hängen daher diese Eigenschaften bei der Stärke auch insbesondere von den mineralischen Substanzen ab, die in der Stärke enthalten sind und nur in viel geringerem Maße von der chemischen Beschaffenheit jener Bestandteile, die man den Kern der Stärke nennen könnte. Durch welche Kräfte diese mineralischen Substanzen an das Kolloid gebunden sind, wissen wir bis jetzt nicht genau; wir sind hier an der Grenze der Wirksamkeit der chemischen Affinität und der Adsorption. Dieser wichtige Gegenstand verdient es wohl, gesondert besprochen zu werden.

Zusammenfassung.

Wir können also, wie wir sehen, eine Reihe von Eigenschaften der Kolloide hinlänglich erklären, wenn wir diese als Elektrolyte auffassen.

Die physikalische Einheit des Kolloids, die Mizelle, ist das Analogon des Moleküles. Man kann dementsprechend das Molekulargewicht eines Kolloides bestimmen; durch die kryoskopische Untersuchung allein ist es nicht gegeben.

Der Ionisationsgrad der Mizelle kann ebenso wie der der Moleküle auf zweifache Weise bestimmt werden und die erhaltenen Werte stimmen im allgemeinen ebenso überein, wie es bei den Molekülen der Fall ist.

Unsere Ansicht von der Natur der Mizelle ermöglicht es uns auch die Art des Ueberganges von Kolloiden zu Kristalloiden einerseits, zu Suspensionen andererseits, zu erkennen.

Das Phänomen der Koagulation gestattet es gleichfalls nicht, zwischen Kolloiden und Kristalloiden eine scharfe Grenze zu ziehen; die Koagulation ähnelt sehr der Kristallisation.

²³⁾ Ann. de l'Inst. Pasteur 6, 657 (1892).

²⁴⁾ Revue générale des Sciences (Febr. 1910).

Die Filtration von Emulsionen und die Deformation von Emulsionsteilchen unter Druck.

Von Emil Hatschek, London.

(Eingegangen am 21. Mai 1910)

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß sich Emulsionen mittels Filtration durch verschiedene, mit Wasser getränkte poröse Schichten, trennen lassen und habe versucht,

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 6, 254 (1910).

die Erscheinung auf rein mechanischem Wege zu erklären, d. h. dadurch, daß die im Wasser suspendierten Oelkugeln unterhalb gewisser Druckgrenzen sich nicht genügend deformieren, um die Filterporen zu passieren. Um diese Erklärung über jeden Zweifel zu stellen, habe

ich im folgenden die Erscheinung mathematisch behandelt und den Druck bestimmt, der nötig ist, um eine in Wasser suspendierte Oelkugel in eine mit Wasser gefüllte Kapillare zu drücken, sowie die erhaltene Formel an makroskopischen Oeltropfen und Glaskapillaren nachgeprüft.

Es sei im folgenden: R Radius der Oelkugel, r Radius der Kapillare, $n = \frac{R}{r} (> 1)$, σ Grenzflächenspannung Oel-Wasser in dyn/cm, p Flüssigkeitsdruck per Flächeneinheit.

Beim Eintritte in die Kapillare verwandelt sich die Oelkugel in einen von zwei konvexen Menisken begrenzten Cylinder, wobei sich die Oberfläche vergrößert und Oberflächenenergie entwickelt wird. Nimmt man die Menisken als Halbkugeln an und nennt man die Länge des Zylinders, also den Abstand der Meniskemittelpunkte, l , so besteht die Gleichung

$$\frac{4 \pi R^3}{3} = \frac{4 \pi r^3}{3} + \pi r^2 l. \quad (1)$$

Hieraus berechnet sich l als

$$l = \frac{4r}{3} (n^3 - 1).$$

Die gesamte Oberfläche (Zylindermantel plus Menisken) ist

$$4 \pi r^2 + 2 \pi r l = \frac{4 \pi r^2}{3} (2 n^3 + 1). \quad (2)$$

Die entwickelte Oberflächenenergie ist gleich dem Zuwachse an Oberfläche, d. i. Differenz der Zylinder- und Kugeloberfläche, multipliziert mit der Grenzflächenspannung, also:

$$\begin{aligned} E &= \sigma \left[\frac{4 \pi r^2}{3} (2 n^3 + 1) - 4 \pi R^2 \right] \\ &= \sigma \frac{4 \pi r^2}{3} (2 n^3 - 3 n^2 + 1). \end{aligned} \quad (3)$$

Bei Berechnung der vom Flüssigkeitsdrucke geleisteten Deformationsarbeit — welche der erzeugten Grenzflächenenergie gleich sein muß — ist zu berücksichtigen, daß die Kapillare bereits mit Wasser unter demselben Drucke gefüllt ist. Es wird dann aus Betrachtung der Fig. 1 klar, daß die Deformationsarbeit durch den folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$\begin{aligned} D &= 2 \pi p \int_0^{\sqrt{R^2 - r^2}} (R^2 - y^2 - r^2) dy \\ &= \frac{4 \pi p}{3} \sqrt{(R^2 - r^2)^3} = \frac{4 \pi p r^3}{3} \sqrt{(n^2 - 1)^3} \end{aligned} \quad (4)$$

Dieser Ausdruck gibt die Deformationsarbeit in Gramm-Zentimetern, während Gleichung 3 die entwickelte Energie in Dynen-Zentimetern

darstellt; um die Ausdrücke gleich zu setzen, muß daher der letzere durch g dividiert werden, und man erhält:

$$p r \sqrt{(n^2 - 1)^3} = \frac{\sigma (2 n^3 - 3 n^2 + 1)}{g} \quad (5)$$

und hieraus für p den Wert:

$$p = \frac{\sigma (2 n^3 - 3 n^2 + 1)}{g r \sqrt{(n^2 - 1)^3}} \quad (6)$$

Da im allgemeinen nicht r , der Porenradius, sondern R , der Radius der Oelkugel, bekannt ist, setzt man zweckmäßig für r seinen Wert $\frac{R}{n}$ ein, und erhält:

$$p = \frac{\sigma n (2 n^3 - 3 n^2 + 1)}{g R \sqrt{(n^2 - 1)^3}} \quad (7)$$

Der Bruch läßt sich durch $(n - 1)$ kürzen und dabei in einer anscheinend etwas komplizierten, aber zur Berechnung viel bequemer Form folgendermaßen schreiben:

$$p = \frac{\sigma n (n - 1) (2 n + 1)}{g R (n + 1) \sqrt{n^2 - 1}} = \frac{\sigma N}{g R} \quad (8)$$

Für $n = 1$ wird $N = 0$, doch läßt sich die Konvergenz zu 0 leicht nachweisen. Berechnet man den Wert von N für verschiedene Werte von n , und nimmt die Differenzen zwischen gleich entfernten Werten, so ergibt sich folgendes Resultat:

n	N	Differenz
1	0	
2	1,924	1,924
3	3,712	1,788
4	5,577	1,865
5	7,483	1,906
6	9,416	1,933
7	11,36	1,944

Man entnimmt hieraus, daß die Funktion N nur wenig von einer linearen abweicht, und sich mit sehr großer Annäherung durch den Ausdruck $N = C(n - 1)$ darstellen läßt, wobei C je nach dem Werte von n — von dem man sich anderweitig eine angenäherte Vorstellung bilden kann — einen Durchschnittswert von 1,8 bis 1,9 annimmt. Setzt man diesen Wert von N in die Gleichung 7, so erhält man

$$p = \frac{\sigma C (n - 1)}{g R} \quad (9)$$

Will man die Formel zur Bestimmung von Porengrößen verwenden, also bei bekanntem R

Fig. 1

Fig. 2

und p den Wert von n bestimmen, so ergibt sich dieser als:

$$n = \frac{g p R}{C \sigma} + 1 \quad (10)$$

Diese angenäherte Formel ist um so wertvoller, als es andernfalls nötig wäre, die komplizierte Gleichung 8 nach n aufzulösen. Der Fehler ist jedenfalls sehr gering im Vergleich zu den anderen Fehlerquellen, wie Beobachtungsfehler, die Annahme kreiszylindrischer Poren usw.

Aus der Betrachtung der Gleichung 9 ergibt sich, daß der zur vollkommenen Deformation der Oelkugel, d. i. zum Eindrücken in die Kapillare nötige Druck bei konstantem n dem absoluten Radius R der Oelkugel umgekehrt

proportional ist, und bei konstantem R mit n , und zwar rascher als n , wächst. Um sich von den Werten von p eine Vorstellung zu bilden, wählt man als Zahlenbeispiel zweckmäßig eine reine Oel-Wasser-Emulsion, wie die von Lewis und von mir untersuchten. Bei diesen ist:

$$R = 0,2 \mu = 0,00002 \text{ cm}; \sigma = 45.$$

Man bestimme den Druck p der notwendig ist, um eine solche Oelkugel in eine Kapillare vom halben Radius zu drücken, wählt also $n=2$.

Man hat demnach:

$$p = \frac{45 \times 1,92}{0,00002 \times 980} = 4400 \text{ g pro qcm}$$

oder nahezu 4,5 Atmosphären. Dies stimmt ziemlich genau mit den von mir bei der Filtration durch Kalziumkarbonat erhaltenen Resultaten: bei diesem Drucke ging die Oel-Wasser-Emulsion trüb durch das Filter durch.

Da die Formel für jede Größe von R gelten soll, so beschloß ich dieselbe an makroskopischen Oeltropfen und Kapillaren zu prüfen. Unter „Oel“ ist natürlich jede mit Wasser nicht mischbare, und nicht benetzende Flüssigkeit zu verstehen, und ich wählte daher in erster Reihe Quecksilber, das sich auch wegen des sehr hohen Wertes von σ besonders zu diesem Zwecke eignet. Die Versuchsanordnung ist, mit Unterlassung des Statives und unwesentlicher Details, in Fig. 2 illustriert. Das weite Rohr a , welches in Millimeter geteilt und genau vertikal gestellt ist, ist mit einem Auslaßhahne b versehen, und mit der zu untersuchenden Kapillare c durch einen Schlauch d verbunden. Der Apparat wird bis zur O-Markierung mit Wasser gefüllt, und hierauf ein Quecksilbertropfen von bekannter Größe in den, an der Kapillare vorgesehenen Trichter gelegt. Die Tropfen wurden mittelst einer stark eingeschnürten Kapillarpipette e hergestellt: durch Aufsaugen bis zur Einschnürung ließen sich sehr konstante Mengen (das Gewicht variierte höchstens 3 Proz., was den Radius kaum beeinflusst) abheben. Das Quecksilber wurde aus der Pipette nicht direkt in den Trichter, sondern erst in den kleinen, mit Griffen versehenen Glasnapf f , der mit Wasser gefüllt ist, geblasen. Das beim Ausblasen zerstäubte Quecksilber wird hier erst zu einem Tropfen vereinigt, und dann in den Kapillarentrichter geleert. Hierauf wurde langsam Wasser abgelassen, bis der Quecksilbertropfen in die Kapillare eintrat, was ganz plötzlich geschieht, und sich mit sehr großer Schärfe beobachten läßt. Die mit fünf verschiedenen Kapillaren erhaltenen Resultate sind in Tabelle I

verzeichnet und mit den aus Formel 8 berechneten verglichen.

Tabelle I.

Tropfenradius in allen Versuchen $R = 0,111$ cm.

Kapillarenradius = r . $n = \frac{R}{r}$. p in Zentimetern

Wassersäule. Grenzflächenspannung Quecksilber-Wasser $\sigma = 370$.

r	n	p berechnet	p beobachtet		
0,026	4,27	20,33	16,5	16	16
0,025	4,44	21,76	18,7	18,5	18,5
0,021	5,35	27,4	23,3	24,9	24,9
0,02	5,55	30,26	26,7	26,6	26,6
0,0147	7,55	41,9	38	38,3	38,3

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich, besteht eine recht gute Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten, doch sind die letzteren alle etwas niedriger, und zwar ziemlich um denselben Betrag, 3—4 cm. Es schien sehr naheliegend, daß diese Differenz durch die Form des Kapillarenmundstückes und die dadurch bedingte Deformation des Quecksilbertropfens hervorgerufen sei. Letzterer paßt sich dem trichter- oder trompetenförmig anschwellenden Ende an und weicht dabei natürlich schon sehr von der vorausgesetzten sphärischen Form — mit entsprechender Oberflächenvergrößerung — ab. Die vom Drucke zu leistende Arbeit und somit der Druck wird um den entsprechenden Betrag vermindert. Die Richtigkeit dieser Erklärung wurde übrigens direkt experimentell geprüft, indem an dieselbe Kapillare erst ein sehr allmählich und dann ein sehr plötzlich erweiterter Trichter angeblasen wurde. Bei dem letzteren war der zum Durchdrücken des Tropfens erforderliche Druck um nahe 5 cm größer als beim ersteren.

Um diese Fehlerquelle zu eliminieren, wurden weitere Versuche mit einer etwas abgeänderten Anordnung angestellt, die in Fig. 2, g, ersichtlich ist. Das Kapillarenstück ist oben gerade abgeschnitten und mit einer Vertiefung vom ungefähren Radius des Tropfens und ca. 0,5 mm tief versehen. Die Kapillare ist von einem kurzen äußeren Rohre umgeben, um etwas Wasser zu halten und das Aufgeben des Quecksilbertropfens zu ermöglichen. Letzterer fällt von selbst in die Vertiefung und deformiert sich nur wenig.

Die folgende Tabelle II gibt die berechneten und beobachteten Werte für drei Kapillaren

mit ziemlich weit auseinander liegenden Durchmessern (p in Zentimetern Wassersäule).

Tabelle II.

r	n	p berechnet	p beobachtet		
0,0255	4,35	21,9	20,5	20,5	20,5
0,015	7,4	41,29	41	41,7	42
0,0112	9,91	58,65	62 ²⁾	62,8	63,2

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung eine sehr vollkommene.

Um die Formel auch unter Bedingungen zu prüfen, die den in einer Emulsion herrschenden sich mehr nähern, d. i. mit einem „Oele“ von geringerem spezifischen Gewichte und geringerer Grenzflächenspannung als Quecksilber, wurde eine weitere Reihe von Versuchen mit Nitrobenzoltropfen ausgeführt. Diese wurden mit einer Tropfpipette mit umgebogenem Ende, wie in g ersichtlich, hergestellt, welche sehr konstant 12 Tropfen pro $\frac{1}{10}$ ccm gab, woraus sich der Tropfenradius zu 0,126 cm berechnet. Bei diesen Versuchen war natürlich peinliche Reinigung der Kapillaren — mit Chromsäure, Wasser, Alkohol oder Azeton — notwendig, um Benetzung durch das Nitrobenzol zu verhüten. Trat dieselbe trotz aller Vorsicht doch ein, so ließ sich dies übrigens sofort an der Abflachung des Nitrobenzolmeniskus erkennen, der sonst scharf konvex war. Die Grenzflächenspannung Nitrobenzol-Wasser wurde mittels Steighöhe zu 28—30 bestimmt. Es wurden die in Tabelle II aufgeführten Kapillaren benutzt und die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle III gegeben und wieder mit den berechneten verglichen:

Tabelle III.

r	n	p berechnet	p beobachtet		
0,0255	4,94	1,29	1,2	1,1	1,4
0,015	8,4	2,74	3	2,8	2,7
0,0112	11,25	4,07	4,2	3,9	3,7

Auch hier ist die Uebereinstimmung eine ganz befriedigende. Es ist daher jedenfalls zulässig, aus der Formel einige Schlußfolgerungen zu ziehen, die zum Verständnisse des Wesens von Emulsionen nicht unwesentlich beitragen.

²⁾ Bei allen Versuchen mit dieser Kapillare riß der Quecksilberfaden.

In erster Reihe ist die, in meiner früheren Arbeit (loc. cit.) experimentell festgestellte Möglichkeit, Emulsionen mittels Filtration durch ein von Wasser benetztes Septum zu trennen, endgültig auf rein mechanischem Wege erklärt. Wie man aus dem oben gegebenen Zahlenbeispiele sieht, sind sehr bedeutende Drucke notwendig, um Oelkugeln von kleinem Durchmesser in Kapillaren von noch kleinerem Durchmesser zu drücken und wenn diese nicht überschritten werden, so bleibt das Oel zurück, d. h. die Emulsion kann durch einfache Filtration getrennt werden.

Eine zweite Frage, die mir durch die entwickelte Formel gelöst scheint, ist die der Grenzflächenspannung auf Emulsionsteilchen, die von Lewis aufgeworfen wurde³⁾. Lewis geht von der Voraussetzung aus, daß zwischen der elektrischen Ladung und der Grenzflächenspannung Gleichgewicht besteht und leitet unter dieser Voraussetzung aus der Stokes'schen Formel einen Wert für die Grenzflächenspannung ab. Da dieser mit den von ihm verwendeten Mitteln nicht experimentell geprüft werden kann, so sucht er das erhaltene Resultat durch verschiedene indirekte Beweise zu erhärten. Er schließt unter anderen aus der Stabilität des Systemes, daß bei der Erzeugung der sehr großen Oberfläche der dispersen Phase keine Energiezufuhr stattgefunden hat und daß daher die Grenzflächenspannung per Längeneinheit im entsprechenden Maße abgenommen haben muß.

Diese Annahme läßt sich nun auch wieder nicht experimentell prüfen. Löst man 1 ccm Oel in Alkohol oder Azeton und gießt die Lösung in Wasser, so wird das Oel emulgiert und entwickelt eine Oberfläche von rund 15 qm. Wird hierbei — wie Lewis annimmt — keine Energie verbraucht, so bleibt die Temperatur (abgesehen von den durch die Lösung des Alkohols bedingten Änderungen) konstant; im gegenteiligen Falle müßte sie sinken. Leider ist die im günstigsten Falle verbrauchte Energiemenge viel zu gering um Messungen zu gestatten. Bleibt die Grenzflächenspannung unverändert (45 dyn/cm) so ist die geleistete Arbeit $45 \times 150\,000 = 6\,750\,000$ dyn/cm, oder 6887 g/cm. Da dies nur einen kleinen Bruchteil (0,16) einer kleinen Calorie darstellt und man 200–300 ccm Flüssigkeit verwenden müßte, so ist eine Messung der etwa eintretenden Temperaturerniedrigung auch ausgeschlossen.

Man kann nun aber bei Verwendung der oben entwickelten Formel für die Deformation

einer Oelkugel direkt prüfen, welchen Minimalwert die Grenzflächenspannung haben muß, um die experimentell beobachteten Erscheinungen zu erklären. Wie man sieht, ist auch in den bisher gegebenen Beispielen immer der normale Wert für die Grenzflächenspannung benützt. Ich habe nun unter anderen gefunden, daß reine Oel-Wasser-Emulsionen sich mittels 5 Proz. Kollodium-Ultrafiltern immer blank filtrieren ließen, d. i. daß Oelkugeln von $0,4 \mu$ Durchmesser bei dem höchsten benützten Drucke (5 Atm.) nicht durch die Poren derselben durchgingen. Nach H. Bechhold⁴⁾ ist der größte Wert für den Porendurchmesser 72μ . Nimmt man rund 75μ und setzt die Werte, also: $R = 0,00002$, $n = 5,33$, σ (normaler Wert) $= 45$, in die Gleichung 8, so erhält man den Druck der notwendig ist, um die Oelkugeln durchzudrücken. $p = 14990$ g pro qcm, rund 15 Atmosphären.

Benützt man jedoch den von Lewis berechneten Wert, nämlich $1/5000$ des normalen, so verringert sich der Druck im selben Verhältnisse; es wäre also ein Druck von 3 g pro qcm genügend, um das Oel durchzudrücken. Wie erwähnt, zeigt sich noch keine Spur hiervon bei 5000 g, was jedenfalls genügend ist, um die Lewis'sche Auffassung zu widerlegen.

Nebenbei bemerkt, ist es äußerst schwer, sich irgend eine Vorstellung davon zu bilden, wo, d. i. bei welchen Tropfengrößen oder Krümmungsradien, diese kolossale Abnahme der Grenzflächenspannung eigentlich beginnen soll. Es ist ebenso schwer sich vorzustellen, daß dieselbe eine stetige Funktion des Krümmungsradius ist, die vom Radius ∞ abnimmt, als anzunehmen, daß sie eine unstetige Funktion ist, die gerade beim Krümmungsradius der stabilen Emulsionsteilchen plötzlich auf ein fünftausendstel ihres normalen Wertes fällt.

Zum Schlusse sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Formel 10 ein empfindliches Mittel bietet, um die Porengröße eines Septums zu bestimmen, welches von Wasser (oder allgemein der geschlossenen Phase einer Emulsion) benetzt wird, was ja bei den meisten Filtermaterialien der Fall ist. Es ist hierzu nur notwendig, eine Emulsion mit bekannter Teilchengröße zu filtrieren und den Druck zu beobachten, bei dem die disperse Phase mit durchgeht. Aus diesem läßt sich direkt das Verhältnis Teilchengröße:Porengröße berechnen; da die sphärische Form und die Homogenität

³⁾ Koll.-Zeitschr. 5, 91 (1909).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 64, 328 (1908). Vgl. auch Koll.-Zeitschr. 2, 3 u. 33 (1907); 3, 226 (1908).

einer Oelkugel nicht denselben Zweifeln unterliegen, wie die eines kolloiden Metallteilchens, so ist diese Methode jedenfalls der Bestimmung oder Prüfung von Porengrößen mittels solcher Teilchen sehr bedeutend überlegen. Es ist natürlich in Betracht zu ziehen, daß die Formel — die ja aus der Oberflächenentwicklung abgeleitet ist — den Radius einer äquivalenten kreiszylindrischen Pore gibt, d. i. den Radius eines Zylinders, der beim selben Kubikinhalte dieselbe Oberfläche hat, wie das polygonale Prisma, in welches sich die Oelkugel verwandelt. Es ist also — wie übrigens bei allen Porengrößen-Bestimmungen — notwendig, sich aus Betrachtungen über den Ursprung und die Struktur des porösen Materiales ein Urteil über die mögliche und wahrscheinliche Form der Poren zu bilden und deren Querschnitt, resp. den Radius des eingeschriebenen Kreises, der ja für die Durchlässigkeit gegenüber festen Teilchen entscheidend ist, hiernach aus dem oben erhaltenen Kreisradius zu bestimmen.

Als Beispiel einer Porengrößenbestimmung seien die Resultate eines von H. Bechhold auf meine Anregung ausgeführten und mir gefällig mitgeteilten Versuches angeführt. Zur Verwendung gelangte eine Olivenöl-Wasser-Emulsion mit Teilchen von $0,8\text{--}11\ \mu$ Durchmesser (NB. $0,8\ \mu$ war die unterste Sehgrenze des zur Messung benützten Mikroskopes). Diese wurde durch ein dreiprozentiges Kollodion Ultrafilter filtriert, dessen Porengröße mittels Luftdurchblasen³⁴⁾ zu $0,4\text{--}1\ \mu$ (letztere Größe nur vereinzelt) bestimmt worden war.

Bei sechs Atmosphären war das Filtrat klar, bei sieben Atmosphären wurde es trübe. Es wurden zwei Versuche mit höherem Drucke angestellt und die in dem trüben Filtrate vor-

³⁴⁾ Bechhold, l. c.

handenen Oelkugeln gemessen. Hierbei ergab sich folgendes:

Druck	Durchmesser der im Filtrate gefundenen Oelkugeln
7—8 Atmosphären	nicht über $0,8\ \mu$
10 Atmosphären	$0,8\text{--}4\ \mu$

Berechnet man nun nach Formel 10 aus dem Drucke und dem Tropfendurchmesser den Porendurchmesser, so ergibt sich das folgende Resultat:

Druck	Tropfen- durchmesser	n	Poren- durchmesser
8000 g	$0,8\ \mu$	4,6	$0,174\ \mu$
10,000 g	$4,0\ \mu$	23,9	$0,166\ \mu$

Man sieht, daß die ziemlich weit auseinander liegenden Werte $0,8\ \mu$ und 8 Atmosphären einerseits und $4\ \mu$ und 10 Atmosphären andererseits, Werte für den Porendurchmesser ergeben, die nur um 5 Proz. auseinanderliegen, was an sich und im Vergleiche mit anderen Methoden zur Bestimmung von Porengrößen als sehr befriedigend bezeichnet werden darf. Die gefundenen Werte sind bedeutend kleiner als die mittels Luftdurchblasen bestimmten, doch ergibt schon eine oberflächliche Betrachtung der Zahlen, daß diese Methode offenbar zu hohe Werte gibt. Wenn nämlich Poren von $0,4\text{--}1\ \mu$ vorhanden wären, so könnte unmöglich ein Druck von 7—8 Atmosphären nötig sein, um Oeltropfen von nur $0,8\ \mu$ Durchmesser durchzudrücken. Das vorgeführte Beispiel illustriert somit in schlagender Weise die Verwendbarkeit der Formel, sowie die Notwendigkeit einer derartigen Methode der Bestimmung von Porengrößen.

Ueber die Umwandlung amorpher Körper in kristallinische.

(Schluß.)

Von C. Doelter.

(Eingegangen am 25. März 1910)

Einfluß der Korngröße auf die physikalischen Eigenschaften.

Mit Recht legt P. P. von Weimarn das Hauptgewicht auf die Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften mit der Korngröße, wir wissen ja, daß einige Eigenschaften sich sehr stark beeinflussen lassen. Dies trifft speziell von der Löslichkeit zu, aber auch die Schmelzbarkeit wird z. B. bei Silikaten, wie ich schon vor mehreren Jahren gezeigt

habe³⁴⁾, sehr stark beeinflusst durch die Korngröße. Ferner scheint aber auch die elektrische Leitfähigkeit von derselben beeinflusst zu werden bei aus Schmelzfluß erstarrten Massen; ich konstatierte dies ebenfalls an Silikaten³⁵⁾.

Die Eigenschaften der verschiedenen Dampftension, die stets bei amorphen größer ist, als

³⁴⁾ Sitzungsber. der Wiener Akad. 125 (1906).

³⁵⁾ Dissoziation der Silikatschmelze I, Sitz.-Ber. d. Wien. Akad. 117 (1908).