Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in **Leipzig**, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 50.

Zur Kenntnis der Stabilitätsverhältnisse bei Platin-Organosolen.

Von Johs. Lindeman (Kristiania) und The Svedberg (Upsala).

(Eingegangen am 16. Febr. 1921.)

Platin-Organosole sind bisher wenig studiert. The Svedberg¹⁾ hat Sole mit Diäthyläther als Dispersionsmittel untersucht, indem der Aether kleine Mengen Wasser oder Aethylalkohol enthielt.

Er zeigte, daß diese Sole wenig stabil waren. Während der Darstellung (bei Zerstäubung mit oszillatorischen Entladungen) trat oft Koagulation ein. Durch Zerstäuben bei niedriger Temperatur konnte diese jedoch vermieden werden; aber das Sol koagulierte dann oft, wenn die Temperatur erhöht wurde. Aus den experimentellen Daten ging hervor, daß, wenn das Sol koagulierte, dies bei einer Temperatur, welche für das betreffende Sol charakteristisch war, geschah, eine Temperatur, die er die kritische Temperatur nannte.

Er zeigte weiter, daß Wasser, Alkohol und Aether verschieden auf die Stabilität wirkten; ein Zusatz von Wasser und Alkohol wirkte stabilisierend, während eine Erhöhung des Aethergehalts eine entgegengesetzte Wirkung hatte. Dies äußerte sich dadurch, daß die kritische Temperatur mit zunehmender Konzentration von H_2O resp. C_2H_5OH höher wurde, ja der Gehalt dieser beiden Stoffe brauchte gar nicht sehr groß zu sein, damit die Koagulation selbst beim Siedepunkt des Dispersionsmittels überhaupt nicht eintrat.

Bei diesen Versuchen ist also die Koagulationstemperatur gemessen, um einen Einblick in den Stabilitätszustand der Sole zu bekommen. Die durchschnittliche Partikelgröße kann auch

hierbei angewendet werden, und Svedberg und Inouye²⁾ haben dieses später kurz getan; sie zählten die Partikelanzahl im Ultramikroskop vor und während der Koagulation.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Stabilitätsverhältnisse bei Platinsolen mit Aether-Alkoholmischungen als Dispersionsmittel. Teils sind langsame Koagulationen mit Hilfe von PartikelgröÙbestimmungen untersucht worden, teils schnelle Koagulationen durch Messungen der kritischen Temperatur. In beiden Fällen zeigen die Versuche, daß man annehmen kann, daß diese Sole im Laufe der Zeit sich auf der vollständigen Koagulation nähern, ohne daß irgendwelche Einwirkung von äußeren Faktoren nachgewiesen werden kann. Dieser Prozeß, diese Wanderung gegen die vollständige Koagulation, wird in folgendem die spontane Koagulation genannt. Weiter ist es Gegenstand der Untersuchung, ob man die Schnelligkeit der spontanen Koagulation durch Änderung der äußeren Faktoren beeinflussen kann.

Hierzu ist zu bemerken, daß man früher oft die Erfahrung gemacht hat, daß Sole, auf elektrischem Wege hergestellt, nicht haltbar sind, sondern nach einer gewissen Zeit koagulieren. Svedberg³⁾ spricht diesbezüglich von einer Selbstkoagulation.

1. Die Anwendung der Keimmethode auf Platinsole.

Bei den untersuchten Solen war die Partikelgröße so klein, daß eine direkte Zählung im

¹⁾ The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 2, 142 (1907/1908).

²⁾ The Svedberg u. K. Inouye, Koll.-Zeitschr. 9, 153 (1911).

³⁾ The Svedberg, loc. cit.

Ultramikroskop nicht möglich war. G. Börjeson⁴⁾ hat indessen gezeigt, daß R. Zsigmondy's⁵⁾ Keimverfahren (Doerinckel's⁶⁾ Methode mit H_2O_2) dahin erweitert werden kann, daß nicht allein Goldsole, sondern auch andere Sole als Keimflüssigkeit benutzt werden können. Er hat u. a. qualitativ gezeigt, daß Gold sich auf Platinkeime niederschlägt, wenn $HAuCl_4$ mit H_2O_2 reduziert wird. Für Kadmium und einige andere Metalle hat er weiter gezeigt, daß es eine Proportionalität gibt zwischen hinzugesetzten Volumen Keimflüssigkeit und gebildeten Au-Partikeln, gleich früheren Versuchen von A. Westgren⁷⁾ mit Au-Solen als Keimflüssigkeit.

Die vergoldeten Platinpartikel können leicht so groß gewonnen werden, daß sie eine meßbare Länge, z. B. von einem Tage zum andern sedimentieren, und Stokes' Formel gibt dann, Kugelform vorausgesetzt, den Radius R der Partikel. Der Radius r der primären Pt-Partikel kann nun berechnet werden, wenn man die Masse Gold g, die ausreduziert ist, und die Masse p der vorhandenen Pt-Keime kennt; nämlich

$$r^3 : R^3 = s_g p : s_p g$$

wo s_p und s_g das spezifische Gewicht von beziehungsweise Platin und Gold sind. Das Verhältnis $\frac{s_p}{s_g} = \frac{21,3}{19,4}$ weicht indessen so wenig von 1 ab, daß dessen dritte Wurzel gleich 1 gesetzt werden kann, und wir haben somit

$$r = \sqrt[3]{\frac{p}{g}} \cdot R.$$

Bei der vorliegenden Arbeit sind eine Anzahl PartikelgröÙbestimmungen nach diesem Prinzip vorgenommen worden, teils von Solen mit absolutem C_2H_5OH , teils mit Mischungen von C_2H_5OH und $(C_2H_5)_2O$ als Dispersionsmittel. Die Sole wurden alle nach Svedberg's⁸⁾ Methode mit oszillatorischen Entladungen dargestellt (näheres Abschnitt 4). Die Versuche sind folgendermaßen ausgeführt: Gewöhnlich ist 1 ccm Pt-Sol herauspipettiert, entweder direkt aus dem ursprünglichen Sol oder aus einem Sol, welches durch Verdünnung mit

C_2H_5OH gewonnen ist. (Betreffs Bestimmung der Konzentration des Sols siehe Abschnitt 4.) Enthält das Platinsol Aether, so wird das herausgenommene Volum meist mit einigen Kubikzentimeter Alkohol verdünnt. Eine bestimmte Menge (2,5—5 ccm) $HAuCl_4$ -Lösung ca. 10^{-2} normal (genau bestimmt durch Reduktion von 25 ccm mit $NH_2OH \cdot HCl$ und folgendem Wägen des ausreduzierten Goldes) wurde in ein anderes Gefäß gebracht, mit besonders reinem Wasser verdünnt und zu dem herausgenommenen Volum Pt-Sol gegossen. Die Wassermenge wurde so variiert, daß das Gesamtvolum stets 50 ccm war. Schließlich wurden drei Tropfen Merck's Perhydrol hinzugefügt und alles gut umgerührt. Nachdem die Reduktion beendet war, wurde das Sol in zylindrischen GefäÙen in einen Raum mit konstanter Temperatur (14—15°) zur Sedimentation gestellt. In einigen Fällen war die GröÙe der Partikel der auf diese Weise hergestellten Au-Sole so klein, daß die sedimentierte Strecke von einem Tage zum andern zu kurz war, um eine genaue Abmessung zu gestatten. Solche Partikel wurden dann nochmals vergoldet. 5 ccm eines solchen Sols (d. h. ein Zehntel des Volums) wurde neues $HAuCl_4$ + Wasser (so daß das gesamte Volum 50 ccm wurde) und neues H_2O_2 hinzugesetzt; nun wurde das Ganze dem Sedimentieren überlassen.

Nach ungefähr 20 Stunden wurde die sedimentierte Strecke der obersten Teilchenschicht abgemessen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit V in Millimeter pro Stunde ist nun gefunden, und der Radius R der vergoldeten Partikel ist nach Stokes' Formel

$$R^2 = \frac{9}{2} \frac{v \cdot \eta}{g(s_1 - s_2)}$$

zu berechnen. Hier ist

g die Beschleunigung der Schwere 981 cm (Upsala),

s_1 das spezifische Gewicht der sedimentierten Partikel. Da der Platingehalt derselben nie 3 Proz. übersteigt, wird s_1 dem spezifischen Gewicht des Goldes gleichgestellt, d. i. 19,4 (Averkieff),

s_2 das spezifische Gewicht der Flüssigkeit. Sie ist Wasser mit etwas Alkohol, aber nie über 8,4 Proz., dem entspricht ein spezifisches Gewicht 0,989. s_2 kann als konstant angesehen werden, gleich 1,0, indem ein Fehler von 1 Proz. in R^2 vernachlässigt werden kann. Gleichfalls kann man von den kleinen Mengen Aether, die vorhanden sein können, absehen,

⁴⁾ G. Börjeson, Koll.-Zeitschr. 27, 18 (1920).

⁵⁾ R. Zsigmondy, Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 65 (1906).

⁶⁾ Fr. Doerinckel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 63, 344 (1909).

⁷⁾ A. Westgren, Zeitschr. f. anorg. Chem. 93, 151 (1915).

⁸⁾ The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 1, 229 (1906/07).

v die Sedimentationsgeschwindigkeit in Zentimetern pro Sekunde, d. i.

$$v = \frac{1}{10 \cdot 3600} V,$$

η die Viskosität der Flüssigkeit, ungefähr 0,01. Ausgerechnet wird

$$R = 8,34 \cdot 10^{-6} \sqrt{100 \eta} \cdot \sqrt{V} \text{ cm} \\ = 83,4 \sqrt{100 \eta} \cdot \sqrt{V} \mu\mu.$$

η variiert sowohl mit der Temperatur als mit der Alkoholkonzentration. A. E. Dunstan und F. B. Thole⁹⁾ haben gezeigt, daß η bei konstanter Temperatur mit der Alkoholkonzentration zwischen 0 und 20 Proz. linear wächst. Ihre Angaben betreffen 20°, 25°, 30°. Durch Extrapolation können die Werte des η für die aktuelle Alkoholkonzentration bei den Sedimentationstemperaturen berechnet werden. Bei den vorliegenden Versuchen zeigt die Berech-

⁹⁾ A. E. Dunstan u. F. B. Thole, Journ. Chem. Soc. 95, 1556 (1909).

nung, daß die Werte des Faktors 100η zwischen 1,09 (für 0,2 Proz. C_2H_5OH bei 14°) und 1,30 (für 8,4 Proz. C_2H_5OH bei 15°) liegen. Die ganze Variation ist also 0,21 oder etwas unter 20 Proz., d. i. so groß, daß sie nicht vernachlässigt werden kann. Leider erlaubte die Zeit nicht, η direkt zu bestimmen, und die angewendeten berechneten Werte sind natürlich mit Fehlern behaftet. Da indessen die Versuchsfehler voraussichtlich eine Unsicherheit in dem Radius r der Platinpartikel auf ± 5 Proz. bewirken, muß man annehmen, daß die speziellen Werte eines jeden einzelnen Falles des verhältnismäßig wenig variierenden Faktors $\sqrt{100 \eta}$ genügend genau für eine orientierende Uebersicht sind.

Zuerst sind einige Versuche vorgenommen worden, um vorzuführen, daß Platinalkosolet (ohne Aether) als Keimflüssigkeit zur Ermittlung der Teilchengröße verwendet werden können. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle I gegeben.

Tabelle I.

Sol A. In 100 Proz. C_2H_5OH zerstäubt. Pt-Konz. 15,5 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 14°.

Serie 1.

3 Tage nach der Zerstäubung wurde ein verdünntes Sol aus 1 Teil Sol A und a) 4 Teile C_2H_5OH abs. b) 9 Teile C_2H_5OH abs. hergestellt. 6 Tage nach der Zerstäubung wurde 1 ccm aus dem verdünnten Sole, d. i. a) $p = 31 \cdot 10^{-3}$ mg Pt, b) $p = 15,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt herauspipettiert, und g mg Au herausreduziert. (Vol. 50 ccm.) Darnach Sedimentation eine Strecke 1 mm im Laufe von h Stunden.

Serie 2.

13 Tage nach der Zerstäubung wurde 1 ccm ($p = 15,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) von Sol A herauspipettiert, a ccm C_2H_5OH hinzugesetzt, g mg Au in einem Volum von 50 ccm herausreduziert. Hieraus wurde 5 ccm genommen (d. i. ein Zehntel mit $15,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt, $\frac{g}{10}$ mg Au und $\frac{a+1}{10} C_2H_5OH$), und g_1 mg Au herausreduziert. Darnach Sedimentation. $15,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt ist auf diese Weise mit $(\frac{g}{10} + g_1)$ mg Au vergoldet worden.

Serie 3.

14 Tage nach der Zerstäubung wurde 1 ccm herauspipettiert, und weiter wie in Serie 2 fortgeführt.

Serie	a ccm C_2H_5OH hinzugesetzt	g mg Au heraus- reduziert	g_1 mg Au heraus- reduziert	Prozent C_2H_5OH bei der Sedi- mentation	$\sqrt{100 \eta}$ be- rechnet	1 mm sedimen- tierte Strecke	h Stunden Sedimen- tations- zeit	r $\mu\mu$ Teil- chen Radius berechnet	t Tage Alter des Sols
1a	0	10,3	—	2,0	1,14	9	20,5	9,1	6
1b	0	10,3	—	2,0	1,14	14	20,5	9,0	6
2	0	9,6	9,6	0,2	1,09	10	20,5	7,2	13
2	1	9,6	9,6	0,4	1,09	12	20,5	7,8	13
2	4	9,6	9,6	1,0	1,11	10	20,5	7,4	13
2	0	5,8	9,6	0,2	1,09	10	20,5	7,3	13
2	2	5,8	9,6	0,6	1,10	10	20,5	7,4	13
2	4	5,8	9,6	1,0	1,11	11	20,5	7,8	13
3	0	4,8	9,6	0,2	1,09	14	19	9,0	14
3	2	4,8	9,6	0,6	1,10	15	19	9,4	14
3	4	4,8	9,6	1,0	1,11	14	19	9,2	14

Man sieht, daß diejenigen Versuche, die zur gleichen Zeit vorgenommen worden sind, übereinstimmende Werte für r geben; dies muß dahin gedeutet werden, daß die hinzugefügten Platinpartikel als Keime fungiert haben. Ebenso ist ersichtlich, daß man, ehe man HAuCl_4 -Lösung zusetzt, bis zu 4 ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hinzugeben kann, ohne die Reduktion zu hindern. Aus Serie 2 der Tabelle bekommt man gleichfalls einen Eindruck über die Genauigkeit der Methode, indem die extremen Werte ± 4 Proz. von dem Durchschnittswert $7,5 \mu\mu$ abweichen.

Man kann schließen, daß Partikelgrößen in Platinsolen mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (absolut) als Dispersionsmittel nach der angewendeten Methode bestimmt werden können.

Enthält das Sol Aether, ist es stets eine Schwierigkeit, Wasser hinzuzusetzen, ohne daß Koagulation eintritt. Verdünnt man das Sol zuerst mit etwas Alkohol, kann eine sichtbare Koagulation beim Mischen mit Wasser ver-

mieden werden. Es ist nicht leicht zu bestimmen, wie viele Male mehr Alkohol als Aether vorhanden sein muß, um Koagulation mit Wasser zu verhindern. Einige Vorversuche zeigten u. a., daß die Mischungsweise von Aether-Alkohol und Wasser von großer Bedeutung ist, — die Koagulation tritt z. B. leichter ein, wenn man Aether-Alkohol zu Wasser gießt als umgekehrt. Daher wurde bei allen Versuchen Wasser zu Aether-Alkohol-Lösung gegeben. Voraussichtlich kann irgendwelche Veränderung eines ätherhaltigen Sols, welches zum wässrigen Milieu überführt wird, nicht ganz vermieden werden. Die Aufgabe ist deshalb, diejenige Menge Alkohol zu finden, die hinreichend ist, um die Veränderung in r praktisch unbedeutend zu machen. Zu diesem Zwecke sind eine Reihe Versuche mit einem ätherfreien Sol, dessen r bekannt ist, vorgenommen worden. Dem Sol wurden variierende Mengen Alkohol und 1 ccm Aether (vor dem HAuCl_4 -Zusatz und der Reduktion) hinzugesetzt. Die Tabelle II zeigt die Ergebnisse.

Tabelle II.

Sol A. In 100 Proz. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zerstäubt. Pt-Konz. 15,5 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 14° .

14 Tage (siehe Tab. I Serie 3) nach der Zerstäubung wurde 1 ccm ($p = 155 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) von Sol A herauspipettiert, a ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hinzugesetzt, dann 1 ccm Aether, g mg Au in einem Volum von 50 ccm herausreduziert. Hieraus 5 ccm genommen, g₁ mg Au herausreduziert. Darnach Sedimentation.

a ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hinzugesetzt	g mg Au herausreduziert	g ₁ mg Au herausreduziert	Prozent $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bei der Sedimentation	$\sqrt{100 \eta}$ berechnet	1 mm sedimentierte Strecke	h Stunden Sedimentationszeit	$r \mu\mu$ Teilchen Radius berechnet	t Tage Alter des Sols
1	4,8	9,6	0,4	1,09	14	19	9,0	14
2	4,8	9,6	0,6	1,10	16	19	9,7	14
4	4,8	9,6	1,0	1,11	15	19	9,4	14
4	4,8	9,6	1,0	1,11	14	19	9,1	14
4	4,8	9,6	1,0	1,11	16	19	9,8	14

Im Durchschnitt wird $r = 9,4 \mu\mu$ mit größter Abweichung der einzelnen Bestimmungen $\pm 0,4 \mu\mu$ oder ± 4 Proz. In Tabelle I Serie 3 ist r am selben Tage für dasselbe Sol, aber ohne Zusatz von Aether bestimmt worden. Hier ist der Durchschnittswert $9,2 \mu\mu$. Der Aether bewirkt also eine Verschiebung desselben auf $0,2 \mu\mu$ oder 2 Proz., die gestattet werden kann.

Das Vorhandensein von Aether wirkt also nicht hindernd auf die Reduktion, und die Partikelgrößen können bestimmt werden, selbst wenn Aether zugegen ist.

Voraussichtlich genügen zwei Volum Alkohol (das eine Kubikzentimeter des Alkohols + 1 ccm zugesetzter Alkohol) pro Volum Aether, um eine

nennenswerte Koagulation zu hindern. Bei den folgenden Versuchen ist jedoch gewöhnlich eine etwas größere Menge Alkohol verwendet worden, nie unter dem vierfachen Volum des Aethers, um ganz sicher zu sein. Es ist ja wahrscheinlich, daß Sole mit größeren Partikeln als das oben erwähnte sich beim Ueberführen in wässriges Milieu mehr sensibel als dieses verhalten.

Man beachte, daß die Sedimentation bei den obigen Versuchen in völlig geschlossenen Gefäßen mit eingeschliffenen Glaspfropfen vorgenommen ist. Dies erwies sich als durchaus notwendig. Schon kleine Mengen Aether bewirken, daß die Sedimentation nicht stattfinden kann, wenn offene Gefäße, nur mit einer Glasplatte bedeckt, gebraucht werden. Dieses ist

Tabelle III.

Vor der Reduktion hinzugesetzt		Sedimentation in	
ccm Aether	gel. in ccm C_2H_5OH	a) nur zugedeckten Gefäßen	b) ganz geschlossenen Gefäßen
1,0	3,0	Sedimentierte nicht in 20 Stunden.	—
0,5	1,5	Sedimentierte nicht in 20 Stunden.	Sediment. 15 mm in 19 Stunden.
0,25	0,75	Sedimentierte nicht in 20 Stunden.	—
0	0	Sediment. 17,5 mm in 20 Stunden.	Sediment. 15 mm in 19 Stunden.

a) und b) können nicht miteinander verglichen werden. Die Versuche sind an verschiedenen Tagen vorgenommen.

auf die Verdampfung des Aethers und dadurch hervorgerufenen Strömungen in der Flüssigkeit zurückzuführen, und hat mit dem Reduktionsprozeß selbst nichts zu tun. Letzteres kann dadurch gezeigt werden, wenn zu einem Sol, welches schon reduziert und aus einem ätherfreien Platinsol gewonnen ist, Aether zugesetzt wird. Es wurde z. B. 0,5 ccm Aether (in 1,5 ccm

Alkohol aufgelöst) hinzugesetzt, und das Sol sedimentierte nicht, während ein genau ebenso hergestelltes Sol ohne Aetherzusatz normal sedimentierte. Daß selbst kleine Mengen Aether eine Rolle spielen, zeigen folgende Versuche (in Tabelle III zusammengestellt), wo jedoch der Aether vor dem Zusatz der $H Au Cl_4$ -Lösung hinzugegeben wurde.

Also scheint schon ein Gehalt von 0,5 Proz. Aether eine reguläre Sedimentation ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mit geschlossenen Gefäßen unmöglich zu machen.

2. Bestimmung von Partikelgrößen in demselben Sol zu verschiedenen Zeiten¹⁰⁾.

Die Untersuchung ist vorgenommen worden mit zwei Solen, Sol A und Sol B, in absolutem

¹⁰⁾ Bestimmungen von Partikelgrößen bei anderen Metallorganosolen sind von G. Börjeson gleichzeitig vorgenommen worden, vgl. Börjeson, Researches on the Electric Synthesis of Colloids, Diss. (Upsala 1921).

Tabelle IV.

Sol A. In 100 Proz. C_2H_5OH zerstäubt. Pt-Konz. 15,5 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 14°.

Serie 1.

t Tage nach der Zerstäubung wurde 1 ccm ($p = 155 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) von Sol A herausgenommen, und im übrigen wie in Tab. I Serie 2 vorgegangen. Für $t = 13$ und $t = 14$ ist der Durchschnittswert der dort angegebenen Versuche aufgezeichnet.

Serie 2.

3 Tage nach der Zerstäubung wurde ein verdünntes Sol aus 1 Teil Sol A und a) 4 Teile C_2H_5OH , b) 9 Teile C_2H_5OH hergestellt. t Tage nach der Zerstäubung wurde 1 ccm aus dem verdünnten Sol, d. i. a) $p = 31 \cdot 10^{-3}$ mg Pt, b) $15,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt herauspipettiert und g mg Au herausreduziert. Danach Sedimentation.

Sol B. In 100 Proz. C_2H_5OH zerstäubt. Pt-Konz. 33,5 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 14°.

Serie 1.

2 Tage nach der Zerstäubung wurde 1 ccm von Sol B herausgenommen ($p = 335 \cdot 10^{-3}$ mg Pt), g mg Au in einem Volum von 50 ccm herausreduziert. Hieraus wurde 5 ccm genommen, g_1 mg Au herausreduziert. Dann Sedimentation.

Serie 2.

t Tage nach der Zerstäubung wurde 1 Teil Sol B mit 9 Teilen C_2H_5OH verdünnt. Hieraus wurde 1 ccm genommen ($p = 33,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt), g mg Au herausreduziert, danach Sedimentation.

Sol C. In einer Mischung von 50 Proz. Aether und 50 Proz. C_2H_5OH zerstäubt. Pt-Konz. 24,5 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 14°.

t Tage nach der Zerstäubung wurde 1 Teil Sol C mit 9 Teilen C_2H_5OH verdünnt. Hiervon wurde 1 ccm ($p = 24,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) herausgenommen, g mg Au herausreduziert, dann Sedimentation.

Sol D. In einer Mischung von 77 Proz. Aether und 23 Proz. C_2H_5OH zerstäubt. Pt-Konz. 32,0 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 14°.

Serie 1.

Kurze Zeit nach dem Schluß der Zerstäubung wurde 1 ccm Sol D ($p = 320 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) herausgenommen, 4 ccm C_2H_5OH hinzugesetzt, und g mg Au in einem Volum von 50 ccm herausreduziert. Hier- von wurde 5 ccm genommen, g_1 mg Au herausreduziert, danach Sedimentation.

Serie 2.

t Tage nach der Zerstäubung wurde 1 ccm Sol D ($p = 320 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) herausgenommen; 4 ccm C_2H_5OH hinzugesetzt, g mg Au herausreduziert, danach Sedimentation.

Tabelle IV.

Sol	g mg Au heraus- reduziert	g ₁ mg Au heraus- reduziert	Prozent C ₂ H ₅ OH bei der Sedi- mentation	$\sqrt{100 \eta}$ be- rechnet	1 mm sedimen- tierte Strecke	h Std. Sedimen- tations- zeit	r $\mu\mu$ Teil- chen Radius- berechnet	t Tage Alter des Sols	Anmerkung
A 1	10,3	10,3	0,2	1,09	10	20,5	7,1	4	
A 1	—	—	—	—	—	—	7,5	13	Siehe Tab. I S. 2
A 1	—	—	—	—	—	—	9,2	14	Siehe Tab. I S. 2
A 2a	10,3	—	2,0	1,14	7	20,5	8,1	4	
A 2a	10,3	—	2,0	1,14	9	20,5	9,1	6	Siehe Tab. I S. 1a
A 2a	10,3	—	2,0	1,14	16	21	12,0	10	
A 2b	10,3	—	2,0	1,14	13	21	8,6	5	
A 2b	10,3	—	2,0	1,14	14	20,5	9,0	6	Siehe Tab. I S. 1b
A 2b	10,3	—	2,0	1,14	16	19	9,9	7	
A 2b	10,3	—	2,0	1,14	11	21	7,8 ¹⁾	10	
B 1	7,9	7,9	0,2	1,09	10	22	9,5	2	
B 2	9,7	—	2,0	1,14	10	19	10,4	3	
B 2	9,7	—	2,0	1,14	14	19	12,3	5	
B 2	9,7	—	2,0	1,14	14	19,5	12,2	9	
B 2	9,7	—	2,0	1,14	17	20	13,2	15	
C	9,7	—	1,9	1,14	14	21	10,7	1	
C	9,7	—	1,9	1,14	18	19	12,6	3	
D 1	5,1	10,2	0,8	1,09	26	18,5	15,6	0	
D 2	10,2	—	8,4	1,30	5	21,5	16,4	2	
D 2	10,2	—	8,4	1,30	21	43	23,5	6	

Sol D war nach ca. 14 Tagen vollständig koaguliert.

Alkohol zerstäubt und mit zwei Solen in einer Mischung von Aether und Alkohol zerstäubt, Sol C in 50 Proz. Aether und Sol D in 77 Proz. Aether. Die Resultate sind aus Tabelle IV ersichtlich.

Von einem Werte abgesehen, wächst r, die durchschnittliche Partikelgröße, mit der Zeit. Dies kann auf zweierlei Weise gedeutet werden. Man könnte annehmen, daß das angewandte Keimsol anfänglich Partikel von verschiedenen Dimensionen enthielt, wodurch die großen aber nicht die kleinen im Laufe der Zeit sedimentieren. Wird stets aus dem oberen Teil der Flüssigkeit herausgenommen, so nimmt die Anzahl der Platinkeime mit der Zeit stets ab; dies wird eine illusorische Vergrößerung des berechneten Wertes von r bewirken, wenn man immer mit der ursprünglichen Platinkeimkonzentration rechnet (welches leicht ersichtlich ist). Aber diese Annahme ist unwahrscheinlich, weil jedes Sol, ehe etwas herausgenommen, ein wenig durchgerührt wurde. Man wird besser annehmen können, daß Partikel in Uebereinstimmung mit v. Smoluchowski's ¹¹⁾ Koagulationstheorie zu doppelten, dreifachen usw. zusammentreten. Die Anzahl der vergoldeten

Partikel pro Volumeinheit wird hiernach mit der Zeit tatsächlich geringer, welches einem größeren durchschnittlichen r entspricht. Die Zunahme des r muß deshalb als ein Ausdruck für faktische Veränderungen in dem Sole zwischen den verschiedenen Bestimmungen angesehen werden, also ein Ausdruck für eine spontane Koagulation.

The Svedberg ¹²⁾ zeigte bei seinen Messungen der kritischen Temperatur, daß eine Vergrößerung der Aetherkonzentration in koagulirender Richtung wirkte. Diesbezüglich kann man erwarten, daß die Partikelgröße schneller zunimmt, wenn man einem Sol Aether zusetzt; gleichfalls, daß die Teilchengröße langsamer zunimmt, wenn ein ätherhaltiges Sol mit Alkohol verdünnt wird. Daraufhin sind einige Versuche vorgenommen worden, siehe Tabelle V.

Die Ergebnisse sind mit den Werten der ursprünglichen Sole verglichen worden. Man sieht, wie erwartet, daß r da am schnellsten wächst, wo die Aetherkonzentration am größten ist.

In Fig. 1 sind die Werte der Tabellen IV und V eingezeichnet. Der Wert 7,8 $\mu\mu$ für Sol A nach zehn Tagen weicht so viel von den übrigen ab,

¹¹⁾ M. v. Smoluchowski, Physik. Zeitschr. 17, 585 (1916); Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 129 (1917).

¹²⁾ The Svedberg, loc. cit.

Tabelle V.

Sol B. In 100 Proz. C_2H_5OH zerstäubt. Pt-Konz. 35,5 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 14° .

2 Tage nach der Zerstäubung wurde 1 Teil Sol B 1 Teil Aether zugesetzt. t Tage nach der Zerstäubung wurde 1 ccm ($p = 167,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) dieses ätherischen Sols mit 4 ccm C_2H_5OH verdünnt, und hiervon wieder 1 ccm ($p = 33,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) herausgenommen, g mg Au herausreduziert, danach Sedimentation.

Sol C. In einer Mischung von 50 Proz. Aether und 50 Proz. C_2H_5OH zerstäubt.

Pt-Konz. 24,5 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 14° .

1 Tag nach der Zerstäubung wurde 1 Teil von Sol C mit 9 Teilen C_2H_5OH verdünnt. 3 Tage nach der Zerstäubung wurde aus dieser fünfprozentigen Aetherlösung 1 ccm ($p = 24,5 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) genommen, g mg Au herausreduziert, danach sedimentiert.

Sol	g mg	Prozent C_2H_5OH	$\sqrt{100 \eta}$	1 mm	h St.	$r \mu\mu$	t Tage	Anmerkung
B	9,7	1,8	1,14	15	19	12,9	3	Siehe Tabelle IV
B	9,7	1,8	1,14	22	19	15,4	5	" " IV
C	9,7	1,9	1,14	15	19	11,6	3	" " IV

Vergleichung mit gleichzeitigen Bestimmungen des r bei dem ursprünglichen Sol.

Alter in Tagen				2	3	5
Sol B ursprünglich	0 Proz. Aether	.	.	9,5	10,4	12,3
Sol B mit Aether verdünnt	50 " "	.	.	verdünnt	12,9	15,4
Alter in Tagen				1	3	
Sol C mit C_2H_5OH verdünnt	50 Proz. Aether	.	.	verdünnt		11,6
Sol C ursprünglich	50 " "	.	.	10,7		12,6

Fig. 1

daß er für falsch angenommen werden muß, aus welchem Grunde, ist unbekannt. Es ist ferner nicht untersucht worden, weshalb r des ursprünglichen Sols A so abweichend von dem r der verdünnten Sole A wächst. Im übrigen folgen die Punkte der bestimmten Werte dem Gesetze, daß die Teilchengröße mit der Zeit — obgleich unregelmäßig und für die verschiedenen Sole verschiedenartig — wächst, und daß eine Vergrößerung des Aethergehalts dieses Wachsen beschleunigt.

Aus der Figur ergibt sich weiter, daß die Kurven der verschiedenen Sole um so höher liegen, je größer der Aethergehalt während der Zerstäubung war. (In dieser Beziehung können nur die Sole A, C und D verglichen werden, nur diese sind unter genau denselben Bedingungen hergestellt worden.) Dies kann darauf hindeuten, daß r — gleich nach der Zerstäubung gemessen — für den größeren Aethergehalt größer ist. Die Versuche

der Tabelle VI zeigen die Richtigkeit dieser Annahme.

Die koagulierende Wirkung des Aethers scheint sich also auch während der Zeit der Zerstäubung geltend zu machen, obwohl hier außerdem übrige Faktoren einspielen können, was jedoch nicht untersucht ist.

Die bis jetzt vorgeführten Versuche sind ganz orientierender Art. Ein wichtiger Faktor für die spontane Koagulation wie die Platinkonzentration ist nicht beachtet worden. Die vorgenommenen Bestimmungen geben in keiner

Tabelle VI.

Sol E. In einer Mischung von 77 Proz. Äther und 23 Proz. C_2H_5OH zerstäubt. Pt-Konz. 29,0 mg pro 100 ccm. Sedimentationstemperatur 15° . Unmittelbar nach Beendigung der Zerstäubung wurde 0,5 ccm ($p = 145 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) bei einer Temperatur $\tau^\circ C$ herausgenommen, 2 ccm C_2H_5OH hinzugegeben, 10,2 mg Au herausreduziert, nachher Sedimentation.

Sol F. In 77 Proz. Äther zerstäubt. Pt-Konz. 36,0 mg pro 100 ccm. Versuch wie bei Sol E.

Sol G. In 84,6 Proz. Äther zerstäubt. Pt-Konz. 28,0 mg pro 100 ccm. Versuch wie bei Sol E, jedoch 1 ccm ($p = 280 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) herausgenommen und 4 ccm C_2H_5OH hinzugegeben.

Sol H. In 98,4 Proz. Äther zerstäubt. Pt-Konz. 16,5 mg pro 100 ccm. Versuch wie bei Sol G.

Sol	In Proz. Äther zerstäubt	$\tau^\circ C$ Temperatur bei der Zerstäubung	Proz. C_2H_5OH	$\sqrt{100 \eta}$	1 mm	h St.	$r \mu\mu$
E	77,0	77	4,2	1,19	4	19,5	11,9
F	77,0	80	4,2	1,19	4	19,5	11,9
G	84,6	80	8,4	1,30	5	19	16,7
H	98,4	80	8,0	1,29	17	22,5	23,7

Hinsicht Präzisionswerte. Wegen einer Anzahl größerer Schwierigkeiten — u. a. mit dem angewendeten Wasser — brachten mehrere angefangene Versuche kein Resultat. Die Zahl der Observationen war deshalb viel zu gering, um alle Zufälligkeiten, die bei derartigen Versuchen unvermeidlich sind, eliminieren zu können. Vor allem sind außerdem die Zahlenergebnisse darum unsicher, weil es selten gelang, Versuche mit verschiedenen Mengen Platin für eine und dieselbe Bestimmung vorzunehmen. Die Resultate weisen viele Lücken auf und bringen nicht die geplante Beweisführung, welche beabsichtigt war. Aber selbst wenn die einzelnen Werte mit großen Fehlern behaftet sind, zeigen sie doch zusammengenommen eine deutliche Tendenz, die wohl schwer als zufällig angesehen werden kann: Die Sole ändern sich mit der Zeit im Sinne einer Koagulation, und eine Vergrößerung des Äthergehalts beschleunigt diese spontane Koagulation.

3. Die Temperatur.

Svedberg¹³⁾ erwähnt, daß ein Alkohol-Äthersol oft koaguliert, wenn die Temperatur erhöht wird. Es ist deshalb zu erwarten, in allen diesbezüglichen Solen einen stets zunehmenden Wert für r zu finden, wenn man, während die Temperatur steigt, von Zeit zu Zeit Proben herausnimmt. Daraufhin sind einige orientierende Versuche mit Solen bei ca. $\div 80^\circ$ dargestellt und mit nachfolgender Erhöhung

der Temperatur vorgenommen worden. Die Tabelle VII ergibt die Resultate.

Fig. 2

Die Werte aus Tabelle VII sind in Fig. 2 eingezeichnet, und man sieht, daß unsere Annahme bestätigt ist. Die erhaltenen Zahlenwerte geben allerdings für r bei den angegebenen Temperaturen keinen völlig richtigen Ausdruck. Hierzu sind ganz besondere Vorsichtsmaßregeln, die nicht beachtet worden sind, erforderlich. So wird sich z. B. das Sol wahrscheinlich beim Herauspipettieren und beim Ueberführen in den Alkohol, welcher Zimmertemperatur hat, etwas verändern. Die Werte sind außerdem ungenau, weil nur 0,5 ccm herausgenommen ist. Aber an dem Hauptresultat, daß r mit Zeit und Temperatur wächst, kann wohl kaum gezweifelt werden.

¹³⁾ The Svedberg, loc. cit.

Tabelle VII.

Sol E. In 77 Proz. Aether zerstäubt. Pt-Konz. 29,0 mg pro 100 ccm. Sedimentations-temperatur 15°.

Bei den ungefähren Zeiten t Minuten nach Beendigung der Zerstäubung wurde 0,5 ccm Sol E ($\rho = 145 \cdot 10^{-3}$ mg Pt) herausgenommen, 2 ccm C_2H_5OH hinzugefügt, 10,2 mg Au herausreduziert, darnach Sedimentation in 4,2 Proz. C_2H_5OH , welches bei 15° $\sqrt{100 \eta} = 1,19$ entspricht.

Nach der Zerstäubung, welche bei ca. -80° geschah, wurde die Temperatur dadurch gesteigert, daß das Zerstäubungsgefäß von Wasser mit wechselnder Temperatur umgeben wurde. Die Temperatur $\tau^\circ C$ des Sols bei der Zeit t ist in der Tabelle wiedergegeben.

Sol F. In 77 Proz. Aether zerstäubt. Pt-Konz. 36,0 mg pro 100 ccm.

Die Versuche wie bei Sol E angegeben, jedoch wurde die Temperatur dadurch erhöht, daß das Zerstäubungsgefäß aus der Kältemischung genommen und der Zimmerluft überlassen wurde.

Sol	Herauspipettiert bei $\tau^\circ C$	Alter t Min. beim Herauspipettieren	1 mm	h St.	$r \mu$
E	-77	0	4	19,5	11,0
	-50	0,5	5	19,5	12,3
	20	1	5	19,5	12,3
	0	2	10	19,5	17,2
	12,5	3	18	19,5	23,1
	25	4	18	19,5	23,1
	30	5	19	19,5	24,1
F	-80	0	5	19	11,9
	-75	2	8	19	16,5
	-45	6	10	19	18,6
	-10	15	16	19	23,5

Bei näherer Betrachtung der beiden Kurven sieht man, daß sie einen ganz verschiedenen Verlauf haben, der nicht allein auf die Ungenauigkeiten der Versuche zurückzuführen ist. Der einzige experimentelle Unterschied zwischen den beiden Versuchsreihen ist, daß die Temperaturerhöhung der Sole abweichend vorgenommen ist, im ersten Falle (Sol E) schnell, im andern (Sol F) langsam. Man muß also annehmen, daß nicht die Temperatur allein für r definierend ist, denn dann würde in beiden Fällen bei derselben Temperatur dasselbe r unabhängig von der Art der Temperaturerhöhung gefunden werden. Bei den Versuchen hingegen ist gefunden:

Für dieselbe Temperatur ergibt sich ein größeres r bei demjenigen Sol, dessen Alter (vom Anfang der Temperaturerhöhung gerechnet) am höchsten ist.

Zur selben Zeit ist das r am größten bei demjenigen Sol, dessen Temperatur am höchsten ist.

Also: Außer der Temperatur ist auch die Zeit — das Alter des Kolloids — für den inneren Zustand eines Sols von Bedeutung.

[Anscheinend sind diese beiden ersten Regeln nicht übereinstimmend mit dem ersten Teil der Kurven, wo die Kurve F oberhalb der Kurve E liegt. Man muß aber in Betracht

ziehen, daß der Anfangswert von r in den beiden Fällen verschieden ist; dieses ist dadurch begründet, daß die Konzentrationsbestimmungen für die zwei Sole ein verschiedenes Resultat ergeben haben. Die Konzentrationsbestimmung ist indessen mit großer Ungenauigkeit behaftet (siehe Abschnitt 4); voraussichtlich ist deshalb die Reproduktion eines Zerstäubens unter genau denselben Bedingungen mit weniger Unsicherheit verbunden. Darum ist es in einem Fall wie diesem besser anzunehmen, daß die Konzentration beider Sole praktisch dieselbe ist, und damit auch die Teilchengröße beim Anfang eines Versuches. Die Form der Kurven wird dadurch nicht verändert, aber die Anfangspunkte werden zusammenfallen, und das obengenannte wird besser einleuchten.]

Diese rein orientierenden Messungen von r zeigen also in die Richtung, daß diese Sole langsamer oder schneller zur Koagulation wandern, je nachdem die Wanderung bei niedriger oder höherer Temperatur geschieht. Also: Man kann auch hier von einer spontanen Koagulation reden, deren Geschwindigkeit jedoch abnehmen muß, wenn die Temperatur niedriger wird,

Wir haben hier Teilchengrößemessungen benutzt, um die Wirkung der koagulierenden

Faktoren zu untersuchen. Man kann natürlich auch für denselben Zweck die kritische Temperatur messen. Ist ebenerwähntes richtig, so dürfte man erwarten, daß die kritische Temperatur nicht konstant ist, sondern davon abhängt, auf welche Weise die Erhöhung der Temperatur stattfindet, d. h. unter welchen Temperaturen der Weg zur vollständigen Koagulation geht.

4. Beobachtungen der „kritischen“ Temperatur.

Um diese Sache zu erörtern, sind eine Reihe Bestimmungen der kritischen Temperatur an Solen, welche in kurzer Zeit leicht zur Koagulation gebracht werden können, vorgenommen worden. Die Versuche sind folgendermaßen ausgeführt.

Zerstäubung. Die Sole sind alle nach Svedberg's¹⁴⁾ elektrischer Kolloidsynthese mit oszillatorischen Entladungen dargestellt worden. Die Anordnung ist im Wesentlichen dieselbe wie von Svedberg¹⁵⁾ früher beschrieben. Alle bestimmenden Daten sind bei allen Zerstäubungen möglichst unverändert gehalten worden. Die Kapazität des Entladungskreises war $3,2 \cdot 10^{-8}$ Mikrofarad, Selbstinduktion und Ohm'schen Widerstand praktisch = 0, die effektive Stromstärke = 1,0 Ampère, Funkenlänge = ca. 0,08 mm, Volum der Flüssigkeit 60 ccm. Die einzigen veränderten Größen waren Aethergehalt (der Alkohol-Aether-Mischung) und Zerstäubungszeit. Das Zerstäubungsgefäß war während der Zerstäubung stets von einem Mantel mit einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Aether umgeben, wodurch die Zerstäubung bei ungefähr -80° vor sich gehen konnte. Um zu verhindern, daß der Wasserdampf aus der Luft in das Zerstäubungsgefäß eindringen konnte, wurde es vor, während und nach der Zerstäubung möglichst gut mit Watte gedichtet.

Konzentrationsbestimmung. Unmittelbar nachdem die Zerstäubung beendet war, wurden 25 ccm für die Konzentrationsbestimmung herauspipettiert und in einen gewogenen Tiegel gegeben. Dieser wird zur Verflüchtigung der Flüssigkeit im Luftbad erhitzt. Darauf wird das Residuum sehr vorsichtig geglüht, denn die bei der Zerstäubung gebildeten Teerstoffe verursachen während der Destruktion kleine Explosionen. Der Rückstand von Platin betrug 2—7 mg.

¹⁴⁾ The Svedberg, loc. cit.

¹⁵⁾ The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 2, 142 (1907/1908).

Bestimmung der Koagulationstemperatur. 9 Minuten nach Beendigung des Zerstäubens wurde das Zerstäubungsgefäß aus der Kältemischung herausgenommen und in ein Bad von Alkohol oder Wasser hineingetaucht. Die Temperatur des Bades beim Eintauchen wurde in den verschiedenen Versuchen variiert (z. B. für die niedrigen Temperaturen mittelst Alkohol durch feste Kohlensäure). Da das Flüssigkeitsvolum im Bade gegen 2 Liter betrug, war die Temperaturniedrigung während eines Versuches sehr klein, gewöhnlich nur ein Paar Grade. In einigen Fällen wurde als Bad nur Luft von Zimmertemperatur angewendet. — Das Zerstäubungsgefäß wurde im Bade in einer schrägen Stellung angebracht, aber so flach wie möglich. Unter demselben befand sich eine kleine elektrische Lampe, damit Veränderungen im Sol leicht zu sehen waren. Es wurde stets langsam mit einem Toluolthermometer umgerührt. In dem Augenblick der Koagulation wurde das Thermometer abgelesen, und die Zeit vom Eintauchen an gerechnet mit Hilfe einer gewöhnlichen Stoppuhr observiert.

Wenn die Temperatur durch Alkohol- oder Wasserbad erhöht wird, findet die sichtbare Koagulation rein momentan statt. Dies ist nicht bei der langsamen Temperatursteigerung im Luftbade der Fall; hier kann deutlich eine allmähliche Koagulation von kleineren zu größeren Komplexen wahrgenommen werden. Eingenaue Koagulationspunkt kann deshalb bei dieser makroskopischen Methode nicht angegeben werden, die Beobachtungen gelten deswegen der ersten Andeutung zur Koagulation. Die Resultate finden sich in Tabelle VIII zusammengestellt.

Bei Nr. 1—23 ist käuflicher Aether pro narcosi angewendet. Dieser ist voraussichtlich schwach wasserhaltig, und daher können die Resultate nicht mit Nr. 24—34 verglichen werden, wo der Aether absolut wasserfrei ist, über Natrium destilliert.

Bei Nr. 1, 4 und 6—12 ist die Platinkonzentration nicht direkt bestimmt worden, weil man voraussetzen kann, daß Zerstäubungen mit gleichem Erfolge reproduziert werden können. Hiervon bekommt man einen Eindruck, wenn man die folgende Tabelle IX betrachtet, diese enthält ein Verzeichnis über sämtliche Zerstäubungen, bei denen eine Konzentrationsbestimmung vorgenommen worden ist.

Wenn man sich dessen erinnert, daß nur 2—7 mg Platin eingewogen wurden und übrige Versuchsfehler gerade bei dieser Bestimmung

Tabelle VIII.

A. Versuche, wo Aether pro narcosi verwendet wurde.

Sol	In Proz. Aether zerstäubt	Pt-Konz. mg pro 100 cem gewogen	Pt-Konz. mg pro 100 cem berechnet *)	Zerstäu- bungs- zeit Min.	Zerstäu- bungs- tempera- tur °C	Temperatur- steige- rungs- bad	Tempe- ratur des Bades °C	Koag- Tempe- ratur °C	Alter bei der Koag. vom Anfang der Tem- peratur- erhöhung Sek.	Durchschn.- Geschwin- digkeit der Temperatur- steigerung $\frac{\Delta \tau}{\Delta t} \cdot ^\circ C$	Durchschn.- Aufenthalts- dauer im Temperatur- Intervall $\frac{\Delta t}{\Delta \tau}$ Sek.
1 a ₁	96,9	—	19,8	15	80	Wasser	37	—10	67	1,04	0,96
2 a ₁	96,9	20,0	19,8	15	80	„	33	—15	76	0,85	1,18
3 a ₁	96,9	18,0	19,8	15	75	„	27	—17	72	0,80	1,25
4 a ₁	96,9	—	19,8	15	80	Alkohol	15	—21	90	0,65	1,54
5 a ₁	96,9	18,0	19,8	15	80	Wasser	0	—24	81	0,69	1,45
6 a ₁	96,9	—	19,8	15	80	„	0	—25	98	0,62	1,61
7 a ₁	96,9	—	19,8	15	80	Alkohol	2	—29	95	0,54	1,85
8 a ₁	96,9	—	19,8	15	80	„	—33	—45	197	0,18	5,62
9 a ₁	96,9	—	19,8	15	80	Luft	16	—47	305	0,11	9,26
10 a ₂	96,9	—	13,2	10	80	Alkohol	13	—16	120	0,53	1,89
11 a ₂	96,9	—	13,2	10	79	„	—10	—30	150	0,33	3,30
12 a ₂	96,9	—	13,2	10	79	Luft	16	—45	322	0,11	9,50
13 b ₁	92,3	28,4	28,9	15	79	Wasser	33	+ 7	78	1,10	0,91
14 b ₁	92,3	28,4	28,9	15	78	„	0	—14	108	0,59	1,69
15 b ₁	92,3	30,0	28,9	15	79	Luft	16	—32	518	0,09	11,1
16 b ₂	92,3	20,4	20,9	10	78	Wasser	36	+ 21	120	0,82	1,22
17 b ₂	92,3	20,8	20,9	10	78	„	0	— 6	185	0,39	2,56
18 b ₂	92,3	21,4	20,9	10	79	Luft	16	—32	480	0,10	10,0
19 c	97,9	13,6	17,5	15	78	Wasser	34	—23	43	1,28	0,78
20 c	97,9	17,2	17,5	15	78	„	0	—35	50	0,86	1,16
21 c	97,9	21,6	17,5	15	77	Luft	16	—73	60	0,07	14,9
22 d	84,6	33,0	31,4	15	80	Wasser	16	+ 1	181	0,45	2,22
23 d	84,6	34,0	31,4	15	80	Luft	16	—25	645	0,09	11,7

B. Versuche, wo Aether über Natrium destilliert verwendet wurde.

24 e ₁	92,3	24,4	23,9	15	76	Wasser	0	—26	72	0,69	1,45
25 e ₁	92,3	—	23,9	15	78	„	15	—26	75	0,69	1,45
26 e ₁	92,3	22,8	23,9	15	79	Alkohol	—11	—35	140	0,31	3,22
27 e ₁	92,3	24,4	23,9	15	76	Luft	16	—58	180	0,10	10,0
28 e ₂	92,3	16,8	16,8	10	77	Wasser	15	—14	95	0,66	1,52
29 e ₂	92,3	16,4	16,8	10	77	Alkohol	— 8	—27	175	0,29	3,45
30 e ₂	92,3	17,2	16,8	10	78	Luft	16	—49	275	0,11	9,5
31 e ₃	92,3	13,2	14,1	7,5	77	Wasser	15	+ 2	175	0,45	2,22
32 e ₃	92,3	14,4	14,1	7,5	76	Alkohol	0	—10	272	0,24	4,16
33 e ₃	92,3	14,8	14,1	7,5	76	Luft	16	—28	480	0,10	10,0
34 f	95,4	23,2	—	15	78	Wasser	36	—35	38	1,13	0,89
35 g	84,6	30,0	—	15	78	„	38	+ 15	130	0,71	1,41

*) Unter der Rubrik: „Pt-Konz. berechnet“ sind die Durchschnittswerte, welche aus Tabelle IX ersichtlich sind, angegeben.

ziemlich groß sind, wird man verstehen, daß es gestattet sein muß — wie es im Folgenden getan wird — Sole zu vergleichen, welche in gleicher Zeit und im übrigen unter genau denselben Bedingungen zerstäubt sind, obschon die Konzentrationsbestimmungen ein etwas abweichendes Resultat ergaben. Die Platin-konzentration bei Nr. 1, 4, 6, 7, 8 und 9 ist hiernach auf 19,8 mg zu setzen, gleich dem Durchschnittswerte aller Zerstäubungen, in dem

betreffenden Aethergehalt während 15 Minuten vorgenommen.

In Tabelle IX befinden sich außerdem Bestimmungen von zerstäubter Masse während verschiedener Zeiten, aber sonst unter denselben Bedingungen erhalten. Die Angaben gelten besonders Solen mit 92,3 Proz. Aether. (Tab. IX B resp. VIII B), diese betreffend sind die Resultate aus Figur 3 ersichtlich.

Tabelle IX.

A. Versuche, wo Aether pro narcosi verwendet wurde.

Sol. Nr.	In Proz. Aether zerstäubt	Zerst.-Zeit Min.	Pt.-Konz. mg pro 100 cem gewogen	Pt.-Konz. mg pro 100 cem im Durchschnitt	Anmerkung
H	98,4	15	16,5	16,0	Die Elektroden hatten sich etwas verschoben
—	98,4	15	15,5		
19	97,9	15	13,6	17,5	
20	97,9	15	17,2		
21	97,9	15	21,6		
2	96,9	15	20,0		
3	96,9	15	18,0	19,8	
5	96,9	15	18,0		
—	96,9	15	21,0		
—	96,9	15	22,0		
13	92,3	15	28,4	28,9	
14	92,3	15	28,4		
15	92,3	15	30,0		
16	92,3	10	20,4	21,4	
17	92,3	10	20,8		
18	92,3	10	21,4		
22	86,4	15	33,0	31,4	
23	86,4	15	34,0		
G	86,4	15	28,0		
—	86,4	15	30,5		
D	77,0	15	32,0	32,3	
E	77,0	15	36,0		
F	77,0	15	29,0		
C	50,0	15	24,5	—	
A	0,0	15	15,5	—	

B. Versuche, wo Aether über Natrium destilliert verwendet wurde.

Sol Nr. 24 – 33 siehe Tabelle VIII B, die sämtliche Zahlenwerte enthält.

— | 92,3 | 5 | 10,2 | — |

Mit dem Zeichen — ist angegeben, daß das betreffende Sol in dieser Arbeit nicht verwendet worden ist.

Fig. 3

Die Variation mit der Zeit ist also für diesen über Natrium destillierten Aether annähernd linear, wenn die Zeit nicht gar zu

kurz ist. Man muß daher die Konzentration der Zerstäubungen Nr. 10, 11 und 12 in Aether pro narcosi (während 10 Minuten) gleich zweidrittel des obgenannten Durchschnittswertes

$$= \frac{2}{3} \cdot 19,8 \text{ mg} = 13,2 \text{ mg} \text{ setzen können. (Die}$$

Relation 3:2 ist doch nicht ganz bei Nr. 13—15 im Vergleich zu Nr. 16 – 18 erfüllt).

In Nr. 19, 20, 21 waren die Platinelektroden etwas ungleichmäßig abgenutzt, der Wert dieser Versuche ist daher möglicherweise nicht so sehr groß.

Besprechung der Resultate. Die Tabelle VIII zeigt unmittelbar, daß die kritische Temperatur für miteinander zu vergleichende Sole (d. h. Sole, die unter scharf denselben Bedingungen dargestellt sind), nicht konstant ist, wie man früher annahm. Die Ursache dieses Ergebnisses muß in dem einzigen variierten Faktor bei den Versuchen gesehen werden, nämlich dem Charakter und der Temperatur des Erwärmungsbades, also der Geschwindigkeit, mit welcher die Temperatur des Sols zum Steigen gebracht wird. Diese Geschwindigkeit $\frac{d\Theta}{dt}$ (wo Θ die absolute Temperatur und t die Zeit ist), ist natürlich nicht ganz konstant während der Zeit, wo die Temperatur bis zum Koagulationspunkte steigt, sondern variiert gemäß Newton's Abkühlungsgesetz. Hier ist indessen eine bestimmte Zahl wünschenswert, welche die Temperatursteigerung jeder einzelnen beobachteten kritischen Temperatur charakterisieren kann. Man kann — um eine Uebersicht zu bekommen — den Durchschnittswert der verschiedenen Erwärmungsgeschwindigkeiten im Laufe der Versuchszeit t annähernd benutzen. Der Durchschnittswert wird

$$\frac{1}{t} \int_0^t \left(\frac{d\Theta}{dt} \right) \cdot dt = \frac{1}{t} \int_0^t d\Theta = \frac{1}{t} (\Theta_k - \Theta_0)$$

wo Θ_k die kritische Temperatur und Θ_0 die Eintauchtemperatur im Bade ist (absolut gerechnet). Die gesuchte Größe ist also die durchschnittliche Temperatursteigerung in der Zeiteinheit, in der Tabelle VIII unter $\frac{\Delta\tau}{\Delta t}$ wiedergegeben. (τ ist Temperatur in Graden C.) Wird diese als Abszisse benutzt, und ist die dazugehörige kritische Temperatur als Ordinate, so ergibt sich Fig. 4 u. 5.

Fig. 4

Fig. 5

In diesen Figuren tritt deutlich folgende Gesetzmäßigkeit hervor:

Je größer die Erwärmungsgeschwindigkeit, desto höher die kritische Temperatur.

Bei Betrachtung der Kurven darf man jedoch nicht vergessen, daß die angewendeten Abszissen durchaus keine homogene Charakteristik der verschiedenen Erwärmungen geben, denn liegt die kritische Temperatur derjenigen des Bades besonders nahe, so ist die Abszisse zu klein, ist die Koagulationstemperatur besonders weit von derjenigen des Bades entfernt, ist sie zu groß. Die Abweichung der Punkte von einer kontinuierlichen Kurve beruht deshalb nicht allein auf Versuchsfehlern. Diese können allerdings recht bedeutend sein, worüber die verschiedenen Versuche Nr. 1—9 Aufschluß geben können.

Da die Zeitdauer, um die spontane Koagulation zu Ende zu bringen, in den verschiedenen Versuchen so ganz verschieden ist, wird man verstehen, daß das Umrühren kein wesentlicher koagulierender Faktor ist. Wäre dieses der Fall, könnte man eine vollständige Koagulation nach ziemlich denselben Zeiten, von der Erwärmungsart unabhängig, erwarten.

Der reziproke Wert der durchschnittlichen Erwärmungsgeschwindigkeit wird $\frac{\Delta t}{\Delta \tau}$ oder die

durchschnittliche Zeit, welche das Sol gebraucht um um 1° erwärmt zu werden. Die Größe kann als ein annäherndes Maß angesehen werden für die durchschnittliche Zeitdauer der Aufenthalte des Sols bei jedem Temperaturintervall, während es gegen Koagulation wandert. Die Beziehung zwischen Koagulationstemperatur und „Aufenthaltszeit“ ist für einige der beobachteten Serien in Figur 6 und 7 dargestellt.

Fig. 6

Hieraus geht die letzterwähnte Gesetzmäßigkeit in einer anderen Weise hervor:

Fig. 7

Je niedriger die kritische Temperatur, desto längere durchschnittliche Aufenthaltszeit bei jedem Temperaturintervall.

Letzteres zwingt zur Annahme, daß die niedrigeren Temperaturen pro Zeiteinheit weniger zur Koagulation „beitragen“ als die höheren.

Von dem Standpunkt der oben dargebotenen Auffassung aus betrachtet, daß die diesbezüglichen Sole, selbst bei konstanter Temperatur, stets gegen Koagulation wandern — also die spontane Koagulation — wird man darauf gebracht, daß die Geschwindigkeit der spontanen Koagulation von der Temperatur abhängt, indem niedrigere Temperaturen eine geringere Geschwindigkeit bedingen.

Der wenig scharf definierte Koagulationspunkt bei der langsamen Erwärmung im Luftbade ist gerade eine sichtbare Uebereinstimmung mit dieser Gesetzmäßigkeit.

Die Zeit von der Darstellung eines Sols bis zur Koagulation wird natürlich die Lebensdauer des Kolloids genannt werden können. Aus obenstehendem könnte man daher schließen, daß die Lebensdauer eines Sols um so länger ist, unter je niedrigerer Temperatur es „gelebt“ hat.

Es ist interessant, dieses Resultat mit der Koagulationstheorie von Smoluchowski¹⁶⁾ zu vergleichen, obschon dieselbe nicht für diesbezügliche Koagulationen ausgearbeitet ist. Nach dieser Theorie ist die Koagulationszeit (hier die Zeit, bis die ursprüngliche Anzahl Teilchen ν_0 bis zur Hälfte verringert wird) bei konstanter Temperatur gleich:

¹⁶⁾ M. v. Smoluchowski, loc. cit.

1

$$4\pi D \rho \nu_0$$

wo ρ der Radius der Attraktionssphäre ist und D der Diffusionskoeffizient für die Brown'sche Bewegung. Nach den Untersuchungen von A. Einstein¹⁷⁾ ist

$$D = \frac{R\Theta}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

wo

R die Gaskonstante,

N die wirkliche Anzahl der Moleküle im Grammmolekül,

r der Radius der Teilchen,

Θ die absolute Temperatur und

η die Viskosität des Dispersionsmittels.

Nun variiert η sehr stark mit der Temperatur, aber man kennt keine exakte Gesetzmäßigkeit für dessen Abnahme bei steigender Temperatur. Man kann indessen setzen

$$\eta = \frac{k}{\Theta^n}$$

wo k eine Konstante ist, und n eine (wahrscheinlich variable) Zahl größer als 1 [Batschinski¹⁸⁾ gibt $n=3$ an]. Wenn man von der Variation des r und ρ absieht, kann man also sagen, daß die Koagulationszeit Θ^{n+1} umgekehrt proportional ist, ein Resultat, welches in qualitativer Uebereinstimmung mit den Konsequenzen der vorgenommenen Versuche ist. Hiermit ist nichts von den Faktoren gesagt, welche bei einer Theorie für gerade solche Koagulationen in Betracht kommen.

Eine vollzogene Koagulation, durch steigende Temperaturen hindurch, kann nun als Zusammenfassung aller kleinen „Beiträge“ zur Koagulation aufgefaßt werden, welche während des „Aufenthalts“ des Sols bei den verschiedenen Temperaturintervallen geleistet werden, indem diese „Beiträge“ pro Zeiteinheit weniger „effektiv“ sind, je niedriger die Temperatur ist.

Die Tatsache, daß ein Kolloid, welches durch Temperatursteigerung zur Koagulation gebracht werden kann, eine Koagulationstemperatur hat, die von der Art der Temperaturerhöhung abhängig ist, ist eine nicht unbekannte Erscheinung in der Kolloidchemie. Chick und Martin¹⁹⁾ haben diesbezüglich gezeigt, daß die Koagulationstemperatur der Eiweißstoffe nicht — wie allgemein angenommen — eine

¹⁷⁾ A. Einstein, *Drude's Ann. d. Physik* **17**, 549 (1905).

¹⁸⁾ Batschinski, *Beibl.* **25**, 231, 789 (1901).

¹⁹⁾ Chick und Martin, *Journ. of Physiol.* **40**, 404 (1910).

für den betreffenden Eiweißstoff charakteristische Konstante ist, sondern mit der Temperatur des Erwärmungsbades variiert. Weiter zeigen sie, daß die Koagulation mit um so geringerer Geschwindigkeit vor sich geht, je niedriger die Temperatur des Erhitzungsbades ist. Also haben wir hier ganz analoge Verhältnisse wie bei den Platinkolloiden (obwohl die Eiweißkoagulation nicht allein auf ein Zusammentreten von Teilchen zurückzuführen ist²⁰).

Bei Vergleichung solcher „kritischen“ Kurven in Figur 4 und 5, wo die Aetherkonzentration konstant ist, während die Platinkonzentration variiert (also a_1 und a_2 , b_1 und b_2 , e_1 , e_2 und e_3), sieht man, daß diejenigen Kurven, welche der größten Platinkonzentration entsprechen, am niedrigsten liegen (a_1 liegt niedriger als a_2 , b_1 niedriger als b_2 , e_1 niedriger als e_2 , e_2 niedriger als e_3). Man kann also sagen:

Bei konstanter Aetherkonzentration (im übrigen unter denselben Bedingungen) wird die spontane Koagulation schneller vor sich gehen, wenn die Platinkonzentration vergrößert wird.

Diese Gesetzmäßigkeit ist eine Erweiterung einer bereits von Svedberg²⁰) angedeuteten, daß die kritische Temperatur bei steigender Platinkonzentration herabgedrückt wird. Da er bei allen Versuchen mit einer ziemlich gleich großen Erwärmungsgeschwindigkeit gearbeitet hat, entsprechen seine Resultate denjenigen, welche aus den Durchschnittspunkten zwischen den kritischen Kurven in Fig. 4 und 5 und einer Ordinate mit einer seiner Erwärmungsgeschwindigkeit entsprechenden Abszisse abgeleitet werden können.

Wenn man eine gleiche Zeit lang, aber in Flüssigkeiten von verschiedener Aetherkonzentration, zerstäubt, ergibt sich, wie Tabelle IX zeigt, daß die Masse des zerstäubten Platins mit steigendem Aethergehalt abnimmt (die größeren Aetherkonzentrationen betreffend). Die Resultate für die Zerstäubung während 15 Minuten sind in Figur 8 wiedergegeben.

Vergleicht man die kritischen Kurven zweier Sole mit verschiedenem Aethergehalt (aber

während gleicher Zeit zerstäubt), so könnte man erwarten, daß dasjenige Sol mit dem größeren Aethergehalt der höherliegenden Kurve entspricht, weil die Platinkonzentration hier am geringsten ist. Nichtsdestoweniger bedingt ein größerer Aethergehalt eine niedriger liegende Kurve. Mit andern Worten:

Eine Vergrößerung der Aetherkonzentration beschleunigt die Geschwindigkeit der automatischen Koagulation, eine Tatsache, die schon früher angedeutet worden ist (Abschnitt 2).

Fig. 8

Zusammenfassung.

1. Es ist nachgewiesen worden, daß Platinamikronen vergoldet werden können, sowohl wenn das Dispersionsmittel absoluter Alkohol ist, als auch Mischungen von Aether und Alkohol. Es ist ferner nachgewiesen worden, daß der durchschnittliche Radius der Amikronen dann gefunden werden kann, wenn der Radius der vergoldeten Teilchen durch Sedimentation bestimmt wird. Ist Aether zugegen, muß jedoch die Sedimentation in ganz geschlossenen Gefäßen vor sich gehen, da sonst die Verdampfung des Aethers die Sedimentation verhindert.

2. Die Stabilitätsverhältnisse bei Platinsolen mit Aether-Alkoholmischungen als Dispersionsmittel sind untersucht worden, sowohl mit Hilfe von Teilchengrößebestimmungen, wie auch durch Beobachtungen von Koagulationstemperaturen.

3. Es zeigt sich, daß man annehmen muß, daß diese Sole nie ganz stabil sind, sondern stets — anscheinend spontan — zur vollständigen Koagulation wandern. Das Alter des Sols ist also für seine Charakteristik maßgebend.

4. Die Temperatur, die Platinkonzentration und die Aetherkonzentration scheinen, von einander unabhängig, die Geschwindigkeit dieser Wanderung zu beeinflussen, und zwar

²⁰) Svedberg hat schon in Svensk Kemisk Tidskrift Nr. 6 (1908), erwähnt, daß zwischen einigen Platinorganosolen und Eiweißstoffen insofern eine Analogie besteht, als beide eine kritische Temperatur erweisen. Aus Obenstehendem geht hervor, daß diese Analogie nun bedeutend weiter zu führen ist.

²¹) loc. cit.

so, daß die Geschwindigkeit zunimmt, wenn die Größe eines oder mehrerer dieser Faktoren zunimmt.

5. Der Begriff „Die kritische Temperatur“ eines solchen Sols kann in seiner ursprünglichen Gestalt nicht länger aufrecht erhalten werden, denn es gibt keine konstante obere Temperaturgrenze für die Existenz des Sols. Die Koagulationstemperatur hängt vielmehr von

der Geschwindigkeit ab, mit welcher die Temperatur des Sols zum Steigen gebracht wird. Es ist deshalb besser, von einer für das betreffende Sol „kritischen Kurve“ zu sprechen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Upsala und Kristiania 1920.

Chemisches Universitätslaboratorium.

Chemische Reaktionen in Solgemischen.

Von H. Freundlich und Alexander Nathansohn.

(Eingegangen am 9. März 1921.)

Die in der vorangehenden Mitteilung¹⁾ beschriebene Wechselwirkung zwischen zwei negativen Solen, dem As_2S_3 - und dem S-Sol, regte dazu an, Versuche mit anderen Gemischen negativ geladener Sole anzustellen. Es zeigten sich dabei Erscheinungen, die – obgleich noch nicht mit voller Sicherheit zu deuten – doch schon jetzt einer vorläufigen Mitteilung wert sind.

Dazu gehört vor allem die Reaktion zwischen einem in der oben angegebenen Weise hergestellten Odén'schen Schwefelsol und einem nach Carey Lea – durch Reduktion mit Ferrosulfat und Natriumzitat – bereiteten Silbersol. Mischt man z. B. 5 ccm eines Schwefelsols von ca. 500 mg S-Gehalt im Liter mit 1 ccm graugrünlischen Silbersols von 400 mg Ag im Liter, so färbt sich beim Vermischen die Flüssigkeit braun und macht dann eine ganze Kette von Farbenänderungen durch; nach etwa 1 Minute ist sie weinrot, nach $1\frac{1}{2}$ Minuten geht sie ins violette über, nach $2\frac{1}{2}$ Minuten ist sie tiefviolett und wird dabei sehr klar, nach 4 Minuten fängt sie an zu verblassen, nach 5 Minuten ist sie stahlblau, nach 8 Minuten grünblau, nach 10 Minuten nimmt sie die grünbraune Farbe verwelkenden Laubes an, von da an verblaßt sie weiter. Nach 20 Minuten ist noch ein grünlicher Farbton zu sehen, nach ca. 25 Minuten hat sie eine blaßgelbbraune Färbung angenommen, die sich nicht weiter verändert. Koaguliert man während dieser Farbänderungen zu irgendeinem Zeitpunkte das Sol mit Aluminiumsalz, so haben die entstehenden Flocken die jeweilige Farbe des Sols und machen dann dieselbe Kette von Farbänderungen durch wie jenes, nur meist etwas langsamer, so daß nach etwa einer Stunde die Endfarbe erreicht ist.

Es liegt natürlich die Annahme nahe, daß im Schwefelsol etwas H_2S enthalten ist, und daß es sich hier um eine Reaktion des kolloiden Silbers mit dem Schwefelwasserstoff handelt; und dies um so mehr, als man tatsächlich beim Vermischen des Silbersols mit Schwefelwasserstoffwasser verschiedener Konzentration (das gesättigte H_2S -Wasser wurde auf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{100}$ verdünnt) Farbveränderungen ähnlicher Art findet, deren Auftreten, Wechsel und Aufeinanderfolge im ganzen aber weniger regelmäßig ist als bei den erwähnten Solgemischen. Die Erscheinungen, die man bei Anwendung von Schwefelwasserstoffwasser sieht, stellen ein verblaßtes Abbild derer dar, die man an dem Solgemisch beobachtet.

Aber diese Annahme ist nicht ohne weiteres statthaft. Wie in der vorangehenden Abhandlung erwähnt wurde, reagiert H_2S mit der Pentathionsäure des Schwefelsols. Ist die Konzentration des H_2S hoch genug, so wird das ursprünglich gelblich durchsichtige Sol weiß und undurchsichtig und läßt einen nicht wieder peptisierbaren Schwefel fallen. Bei kleineren H_2S -Konzentrationen bleibt es äußerlich unverändert und zum Sol zugesetztes H_2S läßt sich auch nach längerer Zeit an der Rotfärbung mit Nitroprussidnatrium nachweisen. Wie weit es zum Teil noch mit den Mizellen reagiert, etwa in lockere Verbindungen übergegangen ist, wurde noch nicht geprüft. Jedenfalls hat man ein Recht, nur sehr kleine Konzentrationen von H_2S im Schwefelsol anzunehmen.

Nun spricht ein Umstand dafür, daß es sich gar nicht um eine Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Silbermizellen handelt, sondern tatsächlich um eine zwischen Mizellen des Schwefels und denen des Silbers. Dies wäre natürlich recht beachtenswert, weil es sich ja

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 28, 258 (1921).