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. 18.-

Strömungspotentiale und Kolloidstabilität.¹⁾

Von H. R. Kruyt (Utrecht).

(Eingegangen am 22. Dezember 1917.)

Einleitung.

Zum richtigen Verständnis der Wechselwirkung zwischen Elektrolyten und Kolloiden ist nähere Kenntnis der kapillarelektischen Erscheinungen unumgänglich²⁾. Es sind dementsprechend in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden, die sich mit dem Studium des Einflusses der Elektrolytkonzentration befassen. So untersuchten J. Perrin³⁾ und G. v. Elissaffoff⁴⁾ die Elektroendosmose von Elektrolytlösungen, E. F. Burton⁵⁾, R. Ellis⁶⁾ und F. Powis⁷⁾ ermittelten den Einfluß, den Elektrolyte in wechselnder Konzentration auf die Kataphorese ausüben, während schon seit längerer Zeit ein ausge dehntes Material über das Kapillarelektrometer

¹⁾ Die ersten Mitteilungen über die hier beschriebenen Untersuchungen wurden bereits in den „Verlagen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam“, Sitzung des 27. Juni 1914, Seite 252 und 260 publiziert. Mehrere Folgerungen, wie die über die unregelmäßigen Reihen, welche auch von F. Powis in seinen weiter unten zu erörternden Untersuchungen gezogen wurden, sind somit unabhängig von dessen im November 1914 erschienenen Mitteilungen.

²⁾ Siehe darüber die ausführlichen Erörterungen bei H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909). Auch E. F. Burton, The physical properties of colloidal Solutions (London 1916).

³⁾ J. Perrin, Journ. de chim. phys. 2, 601 (1904) und 3, 50 (1905).

⁴⁾ G. v. Elissaffoff, Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 385 (1912).

⁵⁾ E. F. Burton, Phil. Mag. [6] 11, 425; 12, 472 (1906), und 17, 583 (1909).

⁶⁾ R. Ellis, Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 321 (1912); 80, 597 (1912) und 89, 145 (1915).

⁷⁾ F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 91, 179 u. 186 (1915).

und die Tropfelektrode vorliegt⁸⁾. Die neueren Untersuchungen befaßten sich somit vorwiegend mit der Messung der Bewegungserscheinungen, die infolge einer angelegten elektrischen Spannung auftreten.

Die entgegengesetzte Erscheinung dagegen, das Entstehen einer Potentialdifferenz infolge der Bewegung einer Elektrolytlösung ist bisher nur in beschränktem Maße studiert worden⁹⁾. Die älteren Studien über diese Strömungspotentiale (welche meist weniger richtig mit dem Namen Strömungsströme belegt werden), beschränken sich auf Beobachtungen an reinem Wasser. Chwolson¹⁰⁾ sagt zwar, daß Elektrolytlösungen Strömungspotentiale zu bilden nicht imstande sind, aber aus den von ihm zitierten Arbeiten Gouré de Villemontée's¹¹⁾ ergibt sich, daß dieser nur solche Lösungen von CuSO_4 , ZnSO_4 und NiSO_4 untersuchte, die 10 g pro Liter enthielten. Da Strömungspotential und elektroendosmotische Bewegung sich wie Objekt und Spiegelbild verhalten¹²⁾, ist zu erwarten, daß die Elektrolytkonzentration sich bei den beiden Erscheinungen in gleichartiger Weise geltend machen wird. Da nun G. v. Elissaffoff (loc. cit.) feststellte, daß be-

⁸⁾ Ausführliche Literaturangabe bei O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik IV.

⁹⁾ Als die wichtigsten Untersuchungen der letzten Zeit sind zu nennen: A. T. Cameron und E. Oettinger, Phil. Mag. [6] 18, 586 (1909); A. Grumbach, Ann. de chim. et de phys. [8] 24, 433 (1911), und L. Riéty, ebenda [8] 30, 1 (1913).

¹⁰⁾ O. D. Chwolson, loc. cit.

¹¹⁾ Gouré de Villemontée, Journ. de phys. [3] 6, 59 (1897).

¹²⁾ Saxén, Wied. Ann. 47, 16 (1892).

reits äußerst geringe Elektrolytkonzentrationen den elektroosmotischen Transport stark herabdrücken, bzw. auf Null reduzieren, so läßt sich aus den negativen Ergebnissen Gouré de Villemontée's nur schließen, daß bei den von ihm benutzten konzentrierten Lösungen die Potentialdifferenz bereits annähernd auf Null gefallen ist. Auch Riéty's¹³⁾ Arbeit hat diesen Schluß bestätigt.

A. Grumbach¹⁴⁾, der den Einfluß von Nicht-Elektrolyten auf das Strömungspotential untersuchte, verwandte als Vergleichsflüssigkeit nicht reines Wasser, sondern eine KCl-Lösung,

gebogenes Rohr Kap, das teilweise kapillar ausgezogen ist. In die dreihalsige Woulff'sche Flasche F_1 , welche mittelst eines Kautschukpfropfens mit Kupferdrahtligaturen verschlossen ist, mündet 1. ein Rohr a, durch welches sich Luft in die Flasche pressen läßt, 2. eine Elektrode E_1 . In F_2 befindet sich eine Elektrode E_2 , sowie ein Thermometer Th. Die Elektroden sind Ag-AgCl-Elektroden. Ein Silberdraht ist mittelst Cailletet-Kitts in eine Glaskapillare eingelassen. Das herausragende Ende wird nach H. Jahn¹⁵⁾ auf elektrolytischem Wege mit AgCl bedeckt.

Fig. 1

deren Konzentration 1 Millimol (1 m-Mol) pro Liter betrug. Die experimentellen Erfahrungen Grumbach's kamen mir bei den hier zu beschreibenden Messungen mehrfach zugute.

Apparatur.

In Fig. 1 ist die benutzte Apparatur schematisch gezeichnet. Die in den betreffenden Versuchen benutzte Flüssigkeit strömt aus der Flasche F_1 zur Flasche F_2 durch ein zweifach

Ein konstanter Druck auf die Flüssigkeit in F_1 wird folgenderweise erzielt: Man drückt unter Verwendung einer Fußpumpe für Fahrradwerke Quecksilber von R_1 nach R_2 . Der so hervorgebrachte Druck wird am offenen Quecksilbermanometer M abgelesen. Da während des Versuchs die Flüssigkeit von F_1 nach F_2 strömt, wird der Druck etwas fallen. Man erhält ihn konstant, indem man die Kurbel C dreht, wodurch R_2 gehoben wird.

¹³⁾ L. Riéty, loc. cit.

¹⁴⁾ A. Grumbach, loc. cit.

¹⁵⁾ H. Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 556 (1900).

Die Messung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden E_1 und E_2 erfolgte nach dem Poggendorff'schen Kompensationsverfahren. Als Nullinstrument ließ sich dabei ein Galvanometer nicht verwenden, da der Strom, der das Instrument durchfließt, infolge des enormen Widerstandes der Batterie F_1F_2 äußerst schwach ist. Es kam deshalb ein Kapillarelektrometer zur Verwendung (KEM in Fig. 1), das an dem Objektisch eines gewöhnlichen Mikroskops aufgestellt wurde. Beim Ablesen wurde ein Okularmikrometer benutzt, Objektiv 4c (Reichert) sowie Huygens'sches Okular 1.

S_1 ist ein Doppelschlüssel, der den Kurzschluß des Kapillarelektrometers ausschaltet. A deutet an, daß dieser mit der Erde in Verbindung steht. Als Arbeitselement verwandte ich einen (bzw. mehrere) Akkumulatoren (Acc.), deren Potentialdifferenz gegen ein Weston'sches Normalelement gemessen wurde. Dieses Element (WNE) stand in einem auf 25° gehaltenen Thermostaten. O_1 dient dazu, die Elektroden E_1 und E_2 kurzgeschlossen zu halten, wenn der Apparat nicht benutzt wurde. Mittels O_2 schaltet man den Strom des Arbeitselementes ein; O_3 verwendet man zur Benutzung von einem, bzw. von zwei oder vier Akkumulatoren als Kompensationsbatterie. Schließlich läßt sich mittels O_4 das Normalelement oder die Batterie F_1F_2 in die Schaltung einführen.

Als Lichtschutz der Ag-AgCl-Elektroden sind F_1 und F_2 von außen mit einer Schicht roter Gelatine überzogen. Zu diesem Zwecke taucht man die Flaschen in eine Gelatinelösung, der ein wenig Eosin zugesetzt wird. Außerdem aber waren die Flaschen stets gegen das direkte Tageslicht geschützt.

Methode und Vorversuche.

Die Messungen wurden ausgeführt, einige Minuten nachdem der betreffende Druck sich eingestellt hatte. Bei verschiedenen Drucken wurden jedesmal mehrere Messungen angestellt. War es nötig, zwischen zwei Messungen die Flüssigkeit wieder von F_2 nach F_1 zurückzudrängen (man unterbricht zu diesem Zwecke bei a die Verbindung mit der Druckvorrichtung und schließt eine Oelluftpumpe an), so werden während des Saugens Messungen nicht ausgeführt.

Aus Grumbach's Versuchen ist ersichtlich, daß die Strömungspotentiale einer neuen Batterie F_1F_2 sich in den ersten Tagen nach ihrer Herrichtung ändern.

Zur Feststellung der Gleichwertigkeit meiner Apparatur mit der Grumbach'schen wiederholte ich eine seiner Beobachtungen.

Die Tabelle I enthält die Ergebnisse von Messungen, angestellt mit einer KCl-Lösung, die 1 m-Mol pro Liter enthielt. Die betreffende Batterie war am 11. März hergerichtet. Unter P steht der Druck, unter E das Strömungspotential.

Tabelle I.

P cm Quecksilber	E Millivolt	E P
11. März $t = 14^\circ$		
61,2	271	4,4
86,4	367	4,2
54,8	236	4,3
70,8	315	4,4
Mittel: 4,3		
12. März $t = 13^\circ$		
48,2	201	4,2
57,2	240	4,2
68,1	280	4,1
Mittel: 4,2		
13. März $t = 14^\circ$		
85,2	350	4,1
73,2	302	4,1
62,2	253	4,1
51,2	218	4,3
Mittel: 4,1		
14. März $t = 16^\circ$		
82,2	310	3,8
85,2	323	3,8
72,2	280	3,9
60,8	236	3,9
Mittel: 3,9		
16. März $t = 14^\circ$		
86,2	341	4,0
70,2	284	4,0
58,8	240	4,1
Mittel: 4,0		

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß der Apparat vorzüglich funktionierte. Das Potential pro Zentimeter Quecksilberdruck hat an jedem Tage einen bestimmten Wert. Während der ersten zwei Tage tritt noch eine Veränderung ein, am vierten ist der Endwert erreicht.

Die Messungen.

In erster Linie wurden eine Reihe von Messungen ausgeführt, die bezweckten, den Einfluß zu ermitteln, den verschiedene Valenz des Kations ausübt. Es wurden die Chloride des K^+ , Ba^{++} und Al^{+++} gewählt. Als Lösungsmittel wurde stets sog. „Leitfähigkeitswasser“ benutzt.

Die sehr verdünnten Lösungen stellte ich hier durch Verdünnung einer Standardlösung. Sämtliche Meßinstrumente waren speziell für diese Untersuchung geeicht, bzw. einer Neu-eichung unterzogen.

Da diese Serienmessungen ohnehin viel Zeit in Anspruch nehmen, wurden sämtliche Bestimmungen 20 Stunden nach der Herrichtung der Batterie ausgeführt. Zwar ist aus der Tabelle I ersichtlich, daß das Potential sich am zweiten Tage noch ein wenig ändert, diese geringe Differenz haben wir indes vernachlässigt, um die Dauer der Messungen abzukürzen. Außerdem aber wurde der Einfluß, den längeres Warten ausübt, nochmals kontrolliert. Dabei stellte sich heraus, daß dieser Einfluß sich öfters gar nicht geltend macht, in manchen Fällen ist er auf 1—2 Proz. anzusetzen.

Bei diesen ersten Messungen wurden die Versuche mit K und Al in denselben Woulffschen Flaschen und mit den nämlichen Kapillaren ausgeführt. Wir nennen diese Kombination A.

Die Messungen mit Ba führten wir mit einer Kombination B aus, während die Versuche der zweiten Serie (HCl und p-Chloranilin-chlorid) in einer dritten, C, vorgenommen wurden.

Die Kapillaren A und B wurden aus Rohren hergestellt, die demselben Vorrat entnommen waren.

Zum Vergleich wurde $\frac{E}{P}$ für eine Lösung ermittelt, die 100 μ -Mol (Mikromol = 0,001 Millimol, enthält also 10^{-6} Mol) Kaliumchlorid enthielt. A und B geben dasselbe Resultat. (Vgl. Tabelle II.) Die Kapillare C (die in die Woulffschen Flaschen der Kombination A gebracht war) war zwei Jahre später aus einer Röhre angefertigt, die einem anderen Vorrat entnommen war.

Die Eichflüssigkeit (100 μ -Mol KCl) lieferte einen anderen Wert. Sodann wurde eine zweite Messung ausgeführt mit einer Lösung, die 250 μ -Mol enthielt. Da das Verhältnis A : C in diesen beiden Versuchen fast dasselbe ist (vgl. Tabelle II), im Mittel 1,20, wurden sämtliche Werte von $\frac{E}{P}$, die in der Kombination C erhalten waren, mit 1,20 multipliziert, um die beiden Reihen vergleichbar zu machen.

Tabelle II.

Konzentration der Elektrolytlösungen	E in den Kombinationen:			
	A	B	C	A : C
100 μ -Mol KCl . . .	57	57	48	1,19
250 μ -Mol KCl . . .	23	—	19	1,21
Mittel: 1,20				

In den nachstehenden Tabellen sind die Konzentrationen in der ersten Spalte in μ -Mol pro Liter aufgeführt. In der zweiten Spalte finden sich die Werte E des Strömungspotentials in Millivolt pro Druckeinheit (cm Quecksilber), unter welchem die Flüssigkeit beim Hinüberdrücken stand. Dieser Wert ist stets das Mittel von zwei oder mehr Bestimmungen, deren Differenz von derselben Größenordnung ist wie in der Tabelle I (häufig geringer als jene).

Tabelle III.

KCl	
Konz. μ -Mol im Liter	$\frac{E}{P}$
0	ca. 350
50	102
100	57
250	23
500	13
1000	4,0

Tabelle V.

AlCl ₃	
Konz. in μ -Mol im Liter	P
0	ca. 350
0,5	52
1	+ 42
2	+ 122
3	+ 129
4	+ 100
10	+ 52
100	+ 6
500	+ 1,4

Tabelle IV.

BaCl ₂	
Konz.	$\frac{E}{P}$
10	139
25	79
50	44
100	25
200	9
1000	1,1
40000	kein Polwechsel

Wenn in der Tabelle eine Angabe des Vorzeichens beim Potentialwert fehlt, so bedeutet dies, daß die Elektrode E₁ in Fig. 1, wie bei reinem Wasser, negativ ist. Bei den AlCl₃-Lösungen trat Polwechsel ein; deshalb sind die folgenden Potentialwerte mit + bezeichnet.

Die Resultate der Tabellen III—V sind in Fig. 2 graphisch dargestellt, während Fig. 3 außerdem die Kurve für AlCl₃ in vergrößertem Maßstabe darstellt.

Beim Betrachten dieser Ergebnisse fällt zunächst der große Einfluß der Valenz des Kations auf. Bei steigender Valenz findet eine stärkere Abnahme des Strömungspotentials statt. Dies war auch von G. v. Elissafoff bei der Elek-

troendosmose festgestellt und ist aus den Untersuchungen ersichtlich, die L. Riéty mit ein- bzw. zweiwertigen Ionen anstellte. Einen Polwechsel hat letzterer nur ein einziges Mal beobachtet, und zwar beim Kupferniträt, und dieses nur im Falle hoher Konzentration¹⁶⁾.

Es zeigt sich, daß beim AlCl_3 etwa 0,8 $\mu\text{-Mol}$ oder ca. 0,1 mgr pro Liter genügen, um das Strömungspotential von etwa 350 m-V auf Null herabzusetzen. Merkwürdigerweise tritt diese Umladung beim BaCl_2 (vgl. Tab. III)

Fig. 2

nicht ein, ebensowenig wie beim ZnSO_4 oder CuSO_4 (Riéty), oder bei Stoffen mit einwertigem Kation. Auffallender noch ist die Tatsache, daß der elektroendosmotische Transport nach Elissafoff in einer Glaskapillare erst bei einer Konzentration von 100 Mikromol Al^{+++} auf Null herabgesetzt wird, und Zeichenwechsel nicht eintritt, während derselbe Autor bei Benutzung einer Quarzkapillare den Nullwert zwar bei etwa derselben Konzentration erreichte als wir hier fanden [E. fand 1,6 $\mu\text{-Mol}$

¹⁶⁾ Die Konzentration, bei der der Polwechsel eintrat, läßt sich aus jenen Versuchen nicht genau ermitteln. Jedenfalls liegt dieselbe oberhalb 900 $\mu\text{-Mol}$ pro Liter.

$\frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$], aber auch dann beobachtete er nicht einen Wechsel in der Richtung des Transports. Man erhält hieraus den Eindruck, daß bei Elissafoff's Untersuchung sekundäre Einflüsse in den Vordergrund treten. Vielleicht übt das kräftige elektrische Feld, in dem die Messungen ausgeführt wurden, einen Einfluß aus auf die Kapillare. Nur das vierwertige Ion Th^{++++} war imstande, eine Umladung hervorzurufen.

F. Powis (loc. cit.) dagegen hat bei relativ großen Konzentrationen (125 Millimol pro Liter)

Fig. 3

an BaCl_2 eine Umkehrung der kataphoretischen Bewegung bei Oelemulsionen festgestellt, wobei die Bewegungsgeschwindigkeit allerdings nur eine sehr geringe war.

Sodann wurden die Strömungspotentiale bestimmt für zwei einwertige Kationen, die stets bei elektroadsorptionsmetrischen Untersuchungen eine spezielle Position einnehmen; es sind dies das Wasserstoffion (in der Salzsäure) und ein organisches Ion (im Parachloranilchlorid). Die Standardlösung des HCl wurde hergestellt durch Auflösen von Chlorwasserstoffgas in „Leitfähigkeitswasser“, die des $p. \text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ durch Lösen von $p. \text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (Kahlbaum) in Wasser, dem die äquivalente Menge Chlor-

wasserstoff der Standlösung HCl zugesetzt war.

Tabelle VI.

HCl	
Konzentrat. in μ -Mol im Liter	E P
0	ca. 350
25	77
50	43
100	22
250	7,7
500	3,1
1000	1,2
50000	kein Polwechsel

Tabelle VII.

p ClC ₆ H ₄ NH ₂ · HCl	
Konzentrat. in μ -Mol im Liter	E P
0	ca. 350
31	114
62	65
124	26
310	12,2
500	4,9
1000	1,8

Die in den Tabellen VI und VII zusammengefaßten Resultate zeigen, daß das Strömungspotential von diesen einwertigen Kationen stärker herabgesetzt wird als von Kalium usw. Vergleicht man z. B. Tabelle VI und IV miteinander, so ergibt sich, daß das H-Ion und das zweiwertige Ba-Ion eine ungefähr gleiche Erniedrigung des Wertes $\frac{E}{P}$ erzeugen.

Bestimmung der Ladung.

Wichtiger als der Vergleich der Strömungspotentiale ist der der Ladungen der Glaswand, speziell im Zusammenhang mit gewissen Problemen der Kolloidchemie, die wir weiter unten erörtern werden. Hier sei daran erinnert, daß nach v. Helmholtz¹⁷⁾ diese Ladung dem Produkt des Strömungspotentials und des elektrischen Leitvermögens der durchströmenden Flüssigkeit proportional ist.

Es existiert folgende Beziehung zwischen dieser Ladung ϵ und dem elektrischen Moment der Doppelschicht, M:

$$\epsilon = 4\pi M,$$

während $M = \frac{E}{P} \cdot \eta \cdot x.$

Hierin ist η die Viskosität und x das spezifische Leitvermögen der strömenden Flüssigkeit. Die Viskosität einer sehr verdünnten wässrigen Lösung können wir gleich der des Wassers setzen, während wir z für unsere Lösung ermittelt haben. Wir fanden dabei, daß die von uns erhaltenen Werte nur $1-2 \times 10^{-6}$ reziproke Ohm differierten von denen, die sich aus Kohlrausch's Versuchen berechnen lassen und tatsächlich ergab sich dementsprechend, daß das Leitvermögen des verwendeten Wassers zwischen 9×10^{-7} und 2×10^{-6} Ohm lag. In den

Tabellen VIII—XI findet man die Werte, die sich nach Kohlrausch berechnen lassen: nur für das p-Chloranilin, worüber in der Literatur Daten fehlen, haben wir die korrigierten Zahlenwerte unserer eigenen Messungen angegeben¹⁸⁾.

Tabelle VIII. Kaliumchlorid (K).

Konz. μ -Mol im Liter	E P	$z \cdot 10^4$	$\epsilon \cdot 10^8$
0	ca. 350	—	—
50	102	0,65	19,9
100	57	1,3	22,4
250	23	3,2	23,0
500	12	6,4	23,3
1000	4,0	12,7	15,4

Tabelle IX. Salzsäure (H).

Konz. μ -Mol im Liter	E P	$z \cdot 10^5$	$\epsilon \cdot 10^8$
0	ca. 350	—	—
25	77	0,95	22,1
50	43	1,9	24,8
100	22	3,8	25,4
250	7,7	9,5	22,1
500	3,1	18,8	17,5
1000	1,2	37,6	13,6
50000	kein Polwechsel	—	—

Tabelle X. p-Chlor-Anilinchlorid (An).

Konz. μ -Mol im Liter	E P	$z \cdot 10^5$	$\epsilon \cdot 10^8$
0	ca. 350	—	—
31	114	0,4	13,9
62	65	1,0	19,6
124	26	2,1	16,6
310	12,2	3,9	14,5
500	4,9	8,0	11,8
1000	1,8	14,7	9,7

Tabelle XI. Bariumchlorid (Ba).

Konz. μ -Mol im Liter	E P	$z \cdot 10^5$	$\epsilon \cdot 10^8$
0	ca. 350	—	—
10	139	0,24	10
25	79	0,60	14,2
50	44	1,20	16,0
100	25	2,4	18,1
200	9	4,7	12,7
1000	1,1	23,1	7,6

¹⁸⁾ Man könnte es vorziehen, weder die Zahlen von Kohlrausch noch die für die Leitfähigkeit des Wassers korrigierten Zahlen in dieser Berechnung zu verwenden. Diese Leitfähigkeit des Wassers spielt ja in gewissem Sinne gleichfalls eine Rolle. Indes vereinfacht sich der Vergleich der verschiedenen Werte untereinander, wenn man in allen Versuchen diese Korrektur anbringt.

¹⁷⁾ v. Helmholtz, Wied. Ann. 7, 337 (1879).

Zur Berechnung von ϵ haben wir sämtliche Werte in C.G.S.-Einheiten umgerechnet; zu diesem Zwecke ist

$$\frac{E}{P} \text{ in } \frac{\text{Millivolt}}{\text{cm} \cdot \text{Hg}} \text{ mit } \frac{10^{-3} \times \frac{1}{2} \times 10^{-2}}{13,6 \times 981} \text{ cm}^2$$

und κ in Ohm^{-1} mit 9×10^{11} zu multiplizieren, während wir η gleich 0,0108 setzten.

Die letzte Spalte der Tabellen enthält den Wert der Ladung der Kapillare pro qcm in C.G.S.-Einheiten. In Fig. 4 ist der Wert dieser Ladung aufgetragen als Funktion der Konzentration der verwendeten Flüssigkeit. Es läge auf der Hand, dieser Figur die für Al^{+++} hinzu-

Fig. 4

zufügen. Es hält indes schwer, eine solche quantitativ zu geben, da es schwierig ist, hier den richtigen Vergleichswert für κ zu wählen. Ueber die Form der Kurve aber braucht man nicht im Zweifel zu sein; dieselbe wird die Form der Fig. 3 haben. Es ist ja falls $\frac{E}{P} = 0$ ist, auch $\epsilon = 0$. Auch das Potential der Grenzfläche wird damit bei $0,8 \mu\text{-Mol AlCl}_3$ gleich Null und wechselt sein Vorzeichen bei höherer Konzentration. Auch hier wird dann ein Minimum auftreten müssen und eine allmähliche Entladung. Inzwischen läßt sich leicht berechnen, daß dieses Minimum in der ϵ -Kurve bei höherer Konzentration liegen wird als auf der $\frac{E}{P}$ -c-Kurve. Die Form bleibt aber dieselbe.

Man könnte nun noch vermuten, daß die Kurve zwischen den Konzentrationen Null und $0,8 \mu\text{-Mol}$ ein Maximum aufweist, gerade wie die Kurven in Fig. 4. Es wird sehr schwierig

sein, dies endgültig festzustellen. Aus dem nachstehenden wird sich zeigen, daß dieser Frage besondere Wichtigkeit nicht beizumessen ist.

Kontaktpotential und Grenzwert bei Suspensoiden.

Der Verlauf des Kontaktpotentials zwischen der Glaskapillare und Lösungen von ein-, bzw. zweiwertigen Kationen ist somit charakterisiert durch folgende beiden Tatsachen:

1. Bei sehr geringer Konzentration wird das Kontaktpotential erhöht, und
2. Bei größerer Konzentration wird es erniedrigt.

Wir wollen zunächst die Bedeutung ins Auge fassen, die die in zweiter Linie genannte Erscheinung für kolloidchemische Fragen hat.

Die relative Stabilität der Suspensioide ist ohne Zweifel der elektrischen Ladung ihrer Teilchen zuzuschreiben. Aus den Untersuchungen W.B. Hardy's¹⁹⁾ und E.F. Burton's²⁰⁾ schien man den Schluß ziehen zu können, daß das Ausflocken erst bei völliger Entladung der Teilchen im isoelektrischen Punkt eintritt. Dennoch beweist schon die Tatsache, daß z. B. Kalium in keiner Konzentration völlig entladend und dennoch flockend wirkt, daß eine gewisse Erniedrigung des Potentials genügt, um die Stabilität des Sols aufzuheben. Powis²¹⁾ hat dementsprechend quantitativ an Oeemulsionen festgestellt, daß, während das Grenzflächenpotential in Wasser etwa 50 mV beträgt, das Ausflocken (die Entrahmung) bei etwa 30 mV eintritt. Dieses letztgenannte Potential nannte er das kritische Potential; für As_2S_3 scheint es bei etwa 26 mV zu liegen²²⁾. Seit den Untersuchungen von W. R. Whitney und J. E. Ober²³⁾ wissen wir, daß das Ausflocken von der Aufnahme des ausflockenden Ions begleitet wird und Freundlich's²⁴⁾ Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Erscheinungen als Adsorptionserscheinungen zu deuten sind.

Fig. 5 bringt die Theorie des Ausflockens in einfacher Weise graphisch zum Ausdruck. Die obere Hälfte der Figur zeigt den Zusammenhang zwischen der Grenzflächenladung ϵ (Ordinaten) und der Elektrolytkonzentration,

¹⁹⁾ W. B. Hardy, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 385 (1900).

²⁰⁾ E. F. Burton, loc. cit.

²¹⁾ F. Powis, loc. cit.

²²⁾ F. Powis, Journ. chem. Soc. 109, 734 (1916).

²³⁾ W. R. Whitney und J. E. Ober, Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 630 (1902).

²⁴⁾ H. Freundlich, loc. cit.

und zwar so, daß die Kurve I für ein einwertiges, Kurve II für ein zweiwertiges und schließlich Kurve III für ein dreiwertiges entladendes Ion gilt, den Erfahrungen entsprechend, die die oben beschriebene Untersuchung uns gebracht hat

Fig. 5

Die untere Hälfte der Figur ist die bekannte Freundlich'sche Figur, die die Adsorptionsisotherme für Ionen von Leichtmetallen darstellt (die Ordinate $\frac{x}{m}$ ist nach unten gerichtet.) H.

Freundlich hat darauf hingewiesen, daß, falls man zur Erniedrigung der Grenzflächenladung, die zum Ausflocken erfordert wird, für ein einwertiges Ion eine adsorbierte Menge braucht gleich $\chi_1 a$, dann die Menge eines zweiwertigen Ions $\chi_2 b$, bzw. die Menge $\chi_3 c$ eines dreiwertigen Ions erfordert wird. Diese Mengen entsprechen der Gleichung

$$\chi_1 a : \chi_2 b : \chi_3 c = 1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}.$$

Die Konzentrationen χ entsprechen dann den Grenzwerten der betreffenden Elektrolyte, d. h. es sind nicht die Konzentrationen γ , die man gewöhnlich angibt (die Konzentrationen berechnet aus der Gesamtmenge der hinzugegebenen Elektrolyte), sondern die Konzentrationen, welche die Flüssigkeit tatsächlich aufweist, nachdem das Adsorptionsgleichgewicht sich eingestellt hat. Zu diesen Konzentrationen χ gehören nun in der oberen Hälfte der Figur 5 gleich große Ordinaten, welche nämlich das kritische Potential angeben.

Dies ist nun in Fig. 5 tatsächlich zum Ausdruck gebracht. Die Horizontale in ϵ_{Kr} schneidet die Kurven I, II und III bei den Konzentrationen χ_1 , χ_2 bzw. χ_3 . Der Wert von χ_1 und χ_2 wurde von Freundlich in den zitierten Abhandlungen für einige Sole und Elektrolyte ermittelt. χ_3 wurde für Al nicht bestimmt. Wenn es aber statthaft ist, die Ergebnisse für Glas auf Sulfidsole zu übertragen, so würde man schließen, daß, da γ beim AlCl_3 für ein 0,5 prozentiges As_2S_3 -Sol etwa 90 μ -Mol beträgt, der χ -Wert nur zirka 1 μ -Mol ist, und daß somit das ausflockende wirkende Ion fast gänzlich adsorbiert wird²⁵⁾.

Bestimmt man Strömungspotential und Grenzwert an dem nämlichen Material, oder auch überträgt man die Ergebnisse an einem bestimmten Material ohne weiteres auf ein anderes, so findet man folgenden Zusammenhang.

Wir wissen bereits (vgl. S. 86), daß

$$\epsilon = 4\pi \frac{E}{p} \eta \chi.$$

Deuten wir mittelst der Indizes χ_1 und χ_2 die Konzentrationen der durchströmenden Flüssigkeiten an, so ist $\epsilon_{\chi_1} = \epsilon_{\chi_2}$ ($= \epsilon_{Kr}$) und somit:

$$4\pi \left(\frac{E}{p} \eta \chi \right)_{\chi_1} = 4\pi \left(\frac{E}{p} \eta \chi \right)_{\chi_2}$$

Bei den verdünnten Lösungen, um die es sich hier handelt, können wir $\eta_{\chi_1} = \eta_{\chi_2}$ setzen, somit:

$$\left(\frac{E}{p} \right)_{\chi_1} = \left(\frac{E}{p} \right)_{\chi_2}.$$

Die Strömungspotentiale von Elektrolytlösungen, welche die Konzentration des Grenzwertes χ besitzen, müßten somit dem diesen Konzentrationen entsprechenden elektrischen Leitvermögen umgekehrt proportional sein.

Bei dem oben besprochenen Material sind die Messungen nur bei drei Elektrolyten so weit fortgesetzt, daß die Konzentrationen, welche bekannten Grenzwerten entsprechen, erreicht sind.

Für ein As_2S_3 -Sol ist bekanntlich²⁶⁾

$$\gamma_{\text{Cl}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}} = 1080 \mu\text{-Mol};$$

$$\gamma_{\text{BaCl}_2} = 690 \mu\text{-Mol}; \gamma_{\text{AlCl}_3} = 93 \mu\text{-Mol}.$$

²⁵⁾ Für das Ce^{++} -Ion fanden H. Freundlich und H. Schuch *[Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 654 (1913)]* χ gleich 25 μ -Mol beim HgS -Sol. Einige Messungen die ich nach dieser Richtung ausführte, haben ergeben, daß CeCl_3 das Strömungspotential tatsächlich in weit geringerem Maße herabsetzt als AlCl_3 .

²⁶⁾ Vgl. H. Freundlich, *Kapillarchemie* (Leipzig 1909), Tabelle 81.

Es fehlen uns indes die zugehörigen χ -Werte. Schätzungsweise könnte man die beiden ersten χ -Werte auf 900 bzw. 600 μ -Mol setzen. Mittelst graphischer Interpolation findet man in Fig. 4 tatsächlich für diese Konzentrationen zwei ϵ -Werte, beide in der Höhe von $10 \cdot 10^{-8}$ C. G. S.-Einheiten. Eine scharfe quantitative Kontrolle ließ sich indes bisher noch nicht ausführen²⁷⁾.

Indes lassen sich mehrere Fragen, die Kolloidchemie betreffend, in halbquantitative Uebereinstimmung mit dem Vorangehenden bringen. In erster Linie ersieht man aus Fig. 4, daß die Reihenfolge der absteigenden Aeste bei einer gewissen Konzentration die nämliche ist, wie die der Grenzwerte für das Ausflocken von Kolloiden. Es zeigt sich, daß die Konzentration von 1000 μ -Mol K am schwächsten entladend wirkt, sodann folgt H, p-ClC₆H₄NH₃Cl, schließlich Ba, während Al natürlicherweise die stärkste Wirkung ausübt. Genau dieselbe Reihenfolge zeigen die Grenzwerte der Elektrolytlösungen beim Sol des As₂S₃²⁸⁾, und zwar: KCl 50; HCl 31; p-Chloranilinchlorid 1,08; BaCl₂ 0,69; AlCl₃ 0,09.

Der Grund für dieses Verhalten ist klar im Zusammenhang mit der Elektroadsorptionstheorie²⁹⁾.

Die unregelmäßigen Reihen.

Sehr beachtenswert ist ferner die Uebereinstimmung unserer Ergebnisse mit der Erfahrung in Sachen der sog. unregelmäßigen Reihen. Wir wiesen bereits oben darauf hin, daß Figur 3 nicht nur die Aenderung des Strömungspotentials in seiner Abhängigkeit von der Konzentration darstellt, sondern gleichfalls halbquantitativ die Aenderung der Grenzladung mit der Konzentration. Ein Zusatz von AlCl₃ ruft somit schon bei sehr geringen Konzentrationen starke Erniedrigung des Grenzflächenpotentials

²⁷⁾ Ein Versuch, den ich nach dieser Richtung früher anstellte (Versl. Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam 23, 260, 1914), lieferte ein aus mehreren Gründen unsicheres Ergebnis. Es dürfte besser sein, vorläufig von einer Kontrolle abzusehen, bis mehr Material vorliegt.

²⁸⁾ Vgl. Fußnote 26.

²⁹⁾ Selbstverständlich kann man (und zwar aus guten Gründen) statt der Reihenfolge in vertikaler Richtung diejenige in horizontaler Richtung zum Vergleich heranziehen, d. h. die Konzentrationen der verschiedenen Elektrolyte, die erfordert werden, um zu dem nämlichen Potentialwerte abzuladen. Da bei den höheren Konzentrationen ein Schnittpunkt nicht auftritt, so ist die Reihenfolge nach beiden Richtungen natürlicherweise die nämliche.

hervor und völlige Entladung bei 0,8 μ -Mol. Wird mehr AlCl₃ zugesetzt, so wechselt das Potential sein Vorzeichen, bei weiterem Zusatz erhöhen die Al⁺⁺⁺-Ionen die positive Ladung. Inzwischen gelangen die Cl-Ionen, die jetzt eine dem Kolloid entgegengesetzte Ladung aufweisen, in eine Lage, die sie mehr und mehr zur Elektroadsorption eignet, so daß die positive Ladung bald ein Maximum erreicht und bei gesteigertem AlCl₃-Zusatz abnimmt. Das hier erörterte Verhalten der Potentialkurve erklärt somit vollkommen die Rolle, die ein Aluminiumsalz beim Ausflocken z. B. einer Mastixsuspension spielt³⁰⁾.

Erst bei den geringsten Konzentrationen handelt es sich um ein Gebiet, wo Flockung nicht stattfindet, sodann wird eine Flockungszone erreicht, höhere Konzentrationen laden das Sol um, ohne daß Flockung stattfindet, während nochmals erhöhte Konzentrationen eine zweite Flockungsgrenze liefern.

Das Auftreten einer zweiten Zone, wo Flockung nicht stattfindet, schrieb man³¹⁾ einer Schutzwirkung des infolge Hydrolyse gebildeten Al(OH)₃ zu; man schrieb demselben somit, da es ein positives Kolloid ist, gleichzeitig die Umladung zu.

Im Zusammenhang mit dem vorangehenden erhebt sich Zweifel, ob dem Al(OH)₃ eine besondere Rolle zugeschrieben werden muß. Es erscheint ja wenig wahrscheinlich, daß gerade das Al(OH)₃, das in so geringer Konzentration vorhanden ist, die Kapillare umladet. Viel plausibler erscheint folgender Gedankengang: Ein stark entladendes Ion entladet die Kapillare bei so geringer Konzentration, daß die geringe vorhandene Anionenkonzentration einer völligen Umladung nicht vorzubeugen imstande ist. Dazu ist die Anionenkonzentration wohl imstande, im Falle des Ba⁺⁺ und K⁺, weil die Ladung sich dort erst bei so viel höheren Konzentrationen dem Nullwerte nähert.

Die Erscheinung einer zweiten Nichtflockungszone wird somit eintreten, falls die Entladung durch das Kation bei geringer Konzentration bereits sehr groß ist, und das Auftreten der Erscheinung wird begünstigt durch schwache Wirkung der Anionen. Diese stark entladende Wirkung des Kations kann eine Folge seiner hohen Valenz oder auch der Tatsache sein, daß es in hohem Maße adsorbiert wird.

³⁰⁾ M. Neisser und U. Friedemaun, Münch. med. Wochenschr. 51, 465 und 827 (1904); H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. 48, 385 (1904).

³¹⁾ Man vergleiche sämtliche Lehrbücher der Kolloidchemie.

Die Tatsache, daß unregelmäßige Reihen auch z. B. beim Strychninnitrat, Neufuchsin, Brillantgrün, Auramin sowie beim Silbernitrat beobachtet wurden³²⁾, befindet sich mit dieser Auffassung in Uebereinstimmung. Wir stehen ja hier Kationen gegenüber, die stark adsorbiert werden, und dadurch, daß sie einwertig sind, ist die äquivalent vorhandene Anionenkonzentration relativ noch dreimal so niedrig als beim AlCl_3 . Sollte man glauben, daß bei allen den genannten Elektrolyten das Auftreten eines positiv geladenen kolloiden Hydrolysenproduktes nicht vollkommen ausgeschlossen sei, so verweisen wir auf eine demnächst zu publizierende Untersuchung, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurde³³⁾, und die ergab, daß NaOH eine unregelmäßige Reihe mit dem Sol des Fe_2O_3 liefert. Im Zusammenhang mit der Tatsache, daß das OH^- -Ion stark adsorbiert wird, ist dies im Anschluß an das oben Mitgeteilte leicht zu verstehen, während die ältere Theorie diese Erscheinung völlig unerklärt läßt.

Als dritter Punkt sei darauf hingewiesen, daß die vorstehend beschriebenen Ergebnisse ebenfalls eine Erklärung geben für die häufig von uns konstatierte Tatsache, daß sich mit Al-Salzen der Grenzwert viel genauer feststellen läßt als mit Salzen von ein- bzw. zweiwertigen Metallen.

Zwei Gläschen mit As_2S_3 -Sol, die Al enthalten in Konzentrationen, die $\frac{1}{4}$ Proz. oberhalb bzw. unterhalb des Grenzwertes liegen, zeigen nach dem Umschütteln eine vollkommen klare bzw. eine trübe Flüssigkeit. Bei zweiwertigen Kationen ist es zweckmäßig, einen etwas größeren Unterschied zu wählen, falls es sich um einen unzweideutigen Schluß handeln soll; bei einwertigen Ionen muß die Differenz sehr viel größer sein.

Selbstverständlich liegt die Ursache in der Tatsache, daß $\frac{d\epsilon}{dc}$ (ϵ = Ladung, c = Konzentration des ausflockenden Ions) für Al^{+++} > für Ba^{++} und dieser Wert wieder > für K^+ ist, wenn man die Differenzialquotienten jedesmal bei der Konzentration des Grenzwertes vergleicht.

³²⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie 73, 385 (1910); H. Freundlich und H. Schucht, ebenda 85, 641 (1913).

³³⁾ Vgl. die demnächst erscheinende Dissertation von Jac. van der Spek und eine Abhandlung von H. R. Kruyt, Jac. van der Spek und Fräul. H. G. Adriaani im Recueil des Travaux chimiques des Pays Bas et de la Belgique: Sur les séries irrégulières de flocculation.

Peptisierung mittelst Elektrolyten.

Da die absteigenden Aeste in Fig. 4 uns über den Zusammenhang zwischen Ladung und Ausflockung von Suspensoiden belehren, wird die Aufladung, welche die geringen Konzentrationen herbeiführt, sich als Ursache der Peptisierung herausstellen müssen. Infolge der Tatsache, daß das Grenzpotehtial in verdünnten Elektrolytlösungen ein höheres ist als in reinem Wasser, wird also ein Kolloid in derartigen Lösungen stabiler sein als in letzterem. Die „stabilisierenden Ionen“ spielen in der Kolloidchemie eine hervorragende Rolle; offenbar bringen dieselben das Grenzflächenpotehtial auf einen höheren Wert als den kritischen. Es ist möglich, daß das Grenzpotehtial für ein bestimmtes Kolloid in reinem Wasser unterhalb des kritischen Wertes liegt; in diesem Falle ist eine kleine Elektrolytmenge für die Stabilität des betreffenden Sols unbedingt notwendig. Liegt das Grenzpotehtial in reinem Wasser aber schon höher als der kritische Wert, so führt eine Elektrolytmenge nur eine erhöhte Stabilität herbei, die sich z. B. in einem erhöhten Grenzwert äußern kann.

Letztgenannter Typus findet sich bei denjenigen Solen, die infolge weitgehender Dialyse ausflocken (z. B. beim Sol des Fe_2O_3), den zweiten erkennt man deutlich beim Au-Sol. O. Herstad³⁴⁾ z. B. stellte fest, daß der Grenzwert eines Sols, das anhaltender Dialyse ausgesetzt gewesen war, anfänglich stieg, mit der Zeit aber fiel. H. T. Beans und H. E. Eastlack³⁵⁾ untersuchten die Bildung der hochroten Goldsole mittelst elektrischer Zerstäubung in Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration. Dabei stellte sich heraus, daß die höchste Dispersion erreicht wird bei gewissen geringen Elektrolytkonzentrationen. Für KCl fanden sie, daß Konzentrationen von 300 μ -Mol an sich dazu eignen, für HCl bereits Konzentrationen von 50 μ -Mol an. Beim BaCl_2 dagegen ist nur das enge Gebiet von 50 bis 100 μ -Mol brauchbar. Es ist einleuchtend, daß zur Herstellung hoher Dispersionen maximale Grenzflächenpotehtiale erforderlich werden; auffallend ist nun, daß die genannten Konzentrationsgrenzen jedesmal das betreffende Maximum unserer Fig. 4 einschließen.

Halbquantitativ existiert somit zwischen Glas und Gold eine ziemlich weitgehende Ueberein-

³⁴⁾ O. Herstad, Kolloidchem. Beih. 8, 399 (1916).

³⁵⁾ H. T. Beans und H. E. Eastlack, Journ. of the Amer. chem. Soc. 37, 2667 (1915).

stimmung zwischen den Grenzflächenpotentialen Elektrolytlösungen gegenüber. Ohne die Bedeutung der Erklärung, die Beans und Eastlack geben, verneinen zu wollen, glaube ich dennoch, daß hier die Bedeutung der Kontaktpotentiale nicht übersehen werden darf.

Ueberlegt man, wie allgemein ein Elektrolytminimum gefordert wird zur Herstellung stabiler Kolloide, so muß man wohl schließen, daß die Grenzflächenpotentiale in reinem Wasser wahrscheinlich sehr gering sind. Daß das Strömungspotential ein so hohes ist, ist aus dem enormen spezifischen Widerstand der Flüssigkeit zu erklären. Wir haben in den obigen Tabellen ϵ für Wasser nicht aufgenommen, weil der Wert $\frac{E}{P}$, ca. 350, unsicher ist. Der enorme

Widerstand in der Kette setzt die Genauigkeit der Messung sehr stark herab. Setzt man κ auf 9×10^{-7} , einen Wert, den unser frisch hergestelltes Wasser aufwies, so findet man für die Ladung von Glas gegen dieses Wasser einen Wert, der unterhalb 0,01 C. G. S.-Einheiten liegt, in Uebereinstimmung mit Werten, welche durch Extrapolation der Werte der Fig. 4 erfordert werden.

Es liegt auf der Hand, sich die Frage vorzulegen, welches die Ursache der erhöhten Ladung in sehr verdünnten Lösungen ist, und in welcher Weise wir hier Uebereinstimmung finden mit dem Prinzip der selektiven Ionenadsorption. Auch Powis hat diese Frage gestellt ³⁶⁾.

Der Fall, daß eine geladene Grenzfläche Ionen von derselben Ladung adsorbiert, ist nicht alleinstehend. Vor kurzem haben Freundlich und Poser ³⁷⁾ in ganz anderem Zusammenhang die Aufmerksamkeit auf diese Tatsache gelenkt, als sie die Adsorption von Farbstoffen an Adsorbentien mit entgegengesetzter Grenzflächenladung studierten ³⁸⁾. Sie fanden, daß Bolus (negative Grenzflächenladung) Farbstoffanionen nicht absorbiert, daß aber Alaunerde (positiv) Farbstoffkationen aufnimmt, manche (Chrysoidin, Malachitgrün) selbst in hohem Maße. „Dies erklärt sich unserer Meinung nach einfach damit, daß die adsorbierende Oberfläche

keineswegs mit dem aktiven Elektrolyten, der die Ladung bedingt, gesättigt zu sein braucht; sie kann also sehr wohl neben diesem Stoff noch weitere adsorbieren, genau wie etwa Kohle, die eine nicht zu große Menge Benzoesäure adsorbiert hat, noch Oxalsäure aufzunehmen vermag.“ (Seite 318.) Das nämliche könnte für die Glaswand gelten. Im isoelektrischen Punkt herrscht in der Flüssigkeit eine minimale Anionenkonzentration (OH-Ionen des Wassers), die durch Zusatz von Alkalien sowohl als auch von Chloriden, auch von Salzsäure, steigen kann. Offenbar ist die Ladung infolge der Gegenwart der Kieselsäureionen der Glasmasse und der OH-Ionen des Wassers nicht so groß, daß sie nicht zu steigen versucht. Ist das zugesetzte negative Ion derart, daß es stark adsorbiert wird, so steigt das Potential stark an. Daher rührt die große Zunahme nach der OH-Seite der sogleich zu erörternden Fig. 6 C und die von Powis festgestellte Tatsache, daß das auf der rechten Seite vorhandene Maximum höher ist, je nachdem das Anion stärker adsorbiert wird oder mehrbasisch ist ³⁹⁾. Das natürlicherweise stets gleichzeitig vorhandene Kation widersetzt sich selbstverständlich einer stets steigenden Aufladung, da es für sich ebenfalls adsorbiert wird und außerdem infolge seiner entgegengesetzten Ladung in eine für die Elektroadsorption mehr und mehr bevorzugte Lage kommt. Infolge dieses Vorganges findet auf die Dauer eine Verminderung der Ladung statt.

Auffallend bleibt es aber, daß die tatsächlich vorhandene Konzentration der freien Hydroxylionen eine Rolle spielt; es ist ja potentiell im Wasser eine fast unbegrenzte Menge solcher Ionen vorhanden, und in den Erscheinungen dieser Art erhält man gewöhnlich den Eindruck, daß die Konzentration der potentiellen Ionen den Ausschlag gibt, da z. B. Hydrolyseerscheinungen eine Rolle nicht spielen [man denke z. B. an die äußerst verdünnten Lösungen des $AlCl_3$] ⁴⁰⁾.

Diese Erfahrung bringt denn auch die Frage in den Vordergrund, die in jüngster Zeit von mehreren Seiten aufgeworfen wurde, ob die ursprünglich negative Ladung, die viele Arten von Gefäßwänden in reinem Wasser aufweisen,

³⁶⁾ F. Powis, loc. cit.

³⁷⁾ H. Freundlich und E. Poser, Kolloidchem. Beih. 6, 297 (1914).

³⁸⁾ Uebrigens fanden L. Michaëlis u. H. Lachs (Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 1, 1911) wie auch H. R. Kruyt und C. F. van Duin (Kolloidchem. Beih. 5, 629, 1914), daß der negative Kohlenstoff aus KCl-Lösungen mehr Cl als K adsorbiert.

³⁹⁾ Zwar untersuchte Powis KCl und $K_2Fe(CN)_6$, vermutlich gilt hier aber im Zusammenhang mit den in dieser Abhandlung mitgeteilten Versuchsergebnissen für Säuren dasselbe wie für Neutralsalze.

⁴⁰⁾ Vgl. H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 136 (1903).

tatsächlich der OH-Adsorption zuzuschreiben ist. Freundlich und Poser haben auf die Ionen hingewiesen, die von der Substanz selbst geliefert werden, während auch G. v. Elissaffoff⁴¹⁾ sich zu einer gleichen Hypothese gezwungen sah. Von J. Frenkel⁴²⁾ ist neuerdings die Hypothese ausgesprochen, die negative Ladung rühre von den Elektronen der Grenz-atome her, wenn man sich dieselben nach dem Bohr'schen Modell gebaut denkt.

J. Langmuir⁴³⁾ gab vor kurzem eine Theorie, nach welcher ebenfalls die chemische Zusammensetzung der Substanz der Gefäßwand den Zustand an der Grenze bestimmen soll.

Ionen in der Nähe des isoelektrischen Punktes stattfindet.

In den Figuren 6 A, B und C stellt die Abszisse Konzentrationen dar, die Ordinatenachse die Grenzflächenladung. Letztere ist im isoelektrischen Punkte gezeichnet. Links liegen die alkalischen, rechts die sauren Flüssigkeiten. Fig. 6A stellt nun die Verhältnisse dar, wie J. Perrin⁴⁵⁾ sie fand in seinen Untersuchungen über den elektroosmotischen Transport; es wurde dabei eine Naphthalinmembran verwendet (bei den auf S. 625—626 mitgeteilten Untersuchungen mit anderen Membranen sind die Serien weniger vollständig).

Fig. 6

Das Gesamtverhalten fester Stoffe der Kontaktelektrisierung⁴⁴⁾ gegenüber führt dazu, das Potential, welches sich in Berührung mit einer reinen Flüssigkeit ausbildet, einer anderen Ursache als einer OH-Ionenadsorption zuzuschreiben. Die Aenderungen der Ladung unter dem Einflusse gelöster Elektrolyte finden aber zweifelsohne infolge von Kapillarvorgängen, d. i. somit von Ionenadsorption, statt.

Das Grenzflächenpotential in der Nähe des isoelektrischen Punktes.

Im Zusammenhang mit dem vorangehenden dürfte es wichtig sein, die Aufmerksamkeit darauf zu lenken, wie sehr unsere Auffassungen sich in den letzten Jahren geändert haben, wo es der Aenderung des Grenzflächenpotentials gilt, die unter dem Einflusse von H- und OH-

Fig. 6 B gibt schematisch die Versuchsergebnisse von R. Ellis⁴⁶⁾, die sich auf den Einfluß von Elektrolyten auf die Kataphorese von Oelemulsionen beziehen. Dabei beobachtete er nicht einen Wechsel des Vorzeichens der Ladung, sondern eine ausgesprochene Maximumladung, und zwar auf jener Seite des isoelektrischen Punktes, auf der die Hydroxylionen in überwiegender Konzentration vorhanden sind.

Umladung infolge eines Zusatzes von Wasserstoffionen ist weder von G. v. Elissaffoff⁴⁷⁾ bei der Elektroosmose in Glas- bzw. Quarzkapillaren, weder von Ellis noch von Powis⁴⁸⁾ bei der Kataphorese von Oelemulsionen gefunden worden. Auch von mir wurde eine solche in der vorliegenden Untersuchung über die Strömungspotentiale bei Verwendung von Glaskapillaren nicht beobachtet.

Der Figur von Ellis ist somit wahrscheinlich eine allgemeinere Bedeutung beizulegen als

⁴¹⁾ G. v. Elissaffoff, loc. cit.

⁴²⁾ J. Frenkel, Phil. Mag. [6] 33, 297 (1917).

⁴³⁾ J. Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 2221 (1916).

⁴⁴⁾ A. Coehn u. U. Raydt, Ann. d. Phys. [4] 30 777 (1909).

⁴⁵⁾ J. Perrin, loc. cit.

⁴⁶⁾ R. Ellis, loc. cit.

⁴⁷⁾ G. v. Elissaffoff, loc. cit.

⁴⁸⁾ F. Powis, loc. cit.

der von Perrin. Man könnte auch glauben, daß die von Perrin am Naphthalin beobachteten Tatsachen mehr dem Charakter der lyophilen Kolloide entspricht, die von Ellis beschriebenen mehr dem der lyophoben. Man kann sich nur darüber wundern, daß das Naphthalin (oder andere von Perrin verwendete Stoffe wie Karborundum, AgCl, BaSO₄ usw.), die doch gewiß nicht zu den lyophilen Stoffen gehören, hier einen solchen Parallelismus aufweisen.

Jedenfalls aber ist die von Ellis gegebene Figur noch einer Korrektur bedürftig auf Grund der vorliegenden Untersuchung. In Fig. 6C ist auch das Maximum eingezeichnet, das der Zweig aufweist, auf dem die H-Ionen im Ueberschuß vorhanden sind, entsprechend der Kurve für HCl in Fig. 4. Ob das hierdurch verursachte Minimum gerade der isoelektrischen Konzentration entspricht, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen.

Vergleich mit anderen Untersuchungen.

Wir haben bereits oben darauf hingewiesen, wie wichtig es für die Kolloidchemie ist, zu wissen, daß die negative Grenzflächenladung durch Zusatz von KCl, HCl und selbst durch den organischer Chloride und von BaCl₂ erhöht wird. Die Erscheinung dürfte somit ziemlich allgemeiner Natur sein; dennoch erhält man den Eindruck, daß frühere Autoren auf verwandtem Gebiet dieselbe gar nicht oder nur ausnahmsweise beobachtet haben. Bei Ellis' Untersuchungen hatte sich diese Tatsache beim OH-Ion herausgestellt. Bei denen von Powis für K₂Fe(CN)₆ sowie für KCl. Das Hydroxylion sowie das quadrivalente Fe(CN)₆-Ion sind selbstverständlich nach dieser Richtung in günstiger Lage. Daß Powis das Maximum in der Kurve für BaCl₂ nicht beobachtet hat, ist der Tatsache zuzuschreiben, daß er Messungen unterhalb 200 μ -Mol pro Liter nicht ausgeführt hat.

Auch aus der Untersuchung von v. Elissasoff läßt sich ableiten, daß die Ladung der Grenzfläche steigt, wenn reinem Wasser Elektrolyte zugesetzt werden. Die Berechnung ist dann aber in etwas anderer Weise zu führen als v. Elissasoff es getan hat. Derselbe glaubte nämlich, daß die gemessene Geschwindigkeit der elektroendosmotischen Bewegung v dem Kontaktpotential proportional ist. Der Zusammenhang zwischen diesen Größen ist indes folgender:

$$v = \frac{q \epsilon H D}{4 \pi \eta}$$

(hierin ist q der Durchmesser der Kapillare, ϵ das Kontaktpotential, H die angelegte E. K., D die Dielektrizitätskonstante, η die innere Reibung). Richtig ist, daß q , D und η konstant gesetzt werden.

Er rechnet nun aber betreffs H wie folgt (Seite 393):

$$H = \frac{i w}{l}$$

(i = Stromstärke, w = Widerstand, l = Distanz zwischen den Elektroden). i wurde konstant gehalten; l gleichfalls. In bezug auf w sagt v. Elissasoff: „Die Konzentration vieler untersuchter Elektrolytlösungen ist aber so klein, daß bei Annahme völliger Dissoziation die spezifische Leitfähigkeit des Wassers nicht sehr stark erhöht wird.“ Offenbar hat hier eine Verwechselung des molekularen und spezifischen Leitvermögens stattgefunden; die Worte „Annahme völliger Dissoziation“ legen diese Vermutung nahe. Das spez. Leitvermögen steigt ja z. B. bei Zusatz von 500 μ -Mol KCl pro Liter auf $6,6 \times 10^{-5}$, d. i. also auf 33 Mal den Wert für Wasser (2×10^{-6}). Auch die Ueberlegung, daß der Widerstand der Flüssigkeit dem der Luftröhrchen auf beiden Seiten der Kapillare gegenüber nicht in Betracht kommt, kommt eine Bedeutung nicht zu, da es sich ja hier nur um die Potentialdifferenz an den Rändern der Flüssigkeit handelt, und jedesmal durch Nullbestimmungen mit Wasser die Unterschiede zwischen den tatsächlich wirksamen elektrischen Kräften „fortgeeicht“ wurden. Obige Beziehung muß somit so geschrieben werden:

$$v = \frac{q \epsilon i w D}{4 \pi \eta l} \text{ oder } \epsilon = \frac{4 \pi \eta}{i D} \times v.$$

Somit ist ϵ dem Produkt κv proportional zu setzen. Tatsächlich liegen Messungen von κ nicht vor. Lassen wir aber das Leitvermögen des Wassers ($2 \times 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1}$) außer Betracht, und machen wir die Annahme, daß völlige Dissoziation vorliegt, so wird κ der Konzentration proportional und ϵ ist somit proportional $v c$, wenn man nur die Aenderung der Ladung für einen Elektrolyten ermitteln will. Handelt es sich auch um den Vergleich des Einflusses verschiedener Elektrolyte, so ist ϵ dem Werte $vc (I_{\text{An}} + I_{\text{Kat}})$ proportional zu setzen; l stellt hierin die Beweglichkeit des betreffenden Ions dar.

Wir haben nunmehr diese Zahlenwerte berechnet für diejenigen Messungen Elissafoff's, bei denen derselbe Quarzkapillaren verwendete. Tabelle XII enthält die Ergebnisse der Berechnung.

Tabelle XII.

c	v	cv	v x
KNO₃. $l_K + l_{NO_3} = 126$.			
8	48	384	48
28	43	1204	152
68	33	2244	283
120	28	3360	423
390	10	3900	491
Ca Cl₂. $2(l_{Ca} + l_{Cl}) = 232$.			
1,6	43	69	16
[4,3	28	120	28]
8,1	32	259	60
13,5	28	378	88
29,5	20	590	137
[82	19	1558	361]
620	3	1860	432
HNO₃. $l_H + l_{NO_3} = 377$.			
20	39	780	294
60	18	1080	407
Pikrinsäure. $l_H + l_{Pkr} = 345$.			
87	29	2523	870
195	7	1365	471
NaOH. $l_{Na} + l_{OH} = 218$.			
20	93	1860	405
60	99	5940	1295
[160	100	1600]	
Na-Pikrat. $l_{Na} + l_{Pkr} = 73$.			
8	55	440	32
24	49	1176	86
80	45	3600	263
220	29	6380	466
400	21	8400	613

Die betreffenden Ionenbeweglichkeiten für 18° sind den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth (Seite 1124) entnommen (abgerundet, unter Fortlassung der Dezimalen). Für das Pikration sind die von Rothmund und Drucker berechneten Zahlenwerte⁴⁹⁾ (sie finden 34,7 bei 25°) benutzt.

Die Zahlenwerte in Klammern findet man auch so bei Elissafoff; dies gilt nicht für NaOH, $c = 160$, aber auch diese Zahl ist auf Grund der experimentellen Daten nicht als sicher zu betrachten.

⁴⁹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 46. 827 (1903).

Der absolute Wert der Größen ist willkürlich gewählt; es handelt sich hier nur um Vergleichswerte.

In erster Linie frappiert die Tatsache, daß wir in allen Fällen Ladungen gegenüberstehen, die in bezug auf reines Wasser höher sind.

In der Fig. 7, in der $v \times$ als Ordinaten, c als Abszissen gegeben sind, steigen sämtliche Kurven; die Kurve für Pikrinsäure bildet eine Ausnahme, da aber die Werte auf dieser Kurve weit über denjenigen liegen, die man aus den anderen Kurven als die Ladung in bezug auf reines Wasser extrapolieren kann; so ergibt sich, daß auch bei der Pikrinsäure die Ladung anfänglich gestiegen ist.

Fig. 7

Handelt es sich um einen Vergleich der Kurven, so überlege man, daß infolge der ziemlich bedeutenden Versuchsfehler ein Vergleich in Einzelheiten unzulässig ist. Inzwischen läßt sich schließen, daß die Ladung am wenigsten erhöht wird von CaCl₂, sodann folgt KNO₃, dann Natriumpikrat, schließlich NaOH, ganz wie man es erwarten würde. Es sind ja die starken Erhöhungen durch OH- und Pikration der starken Adsorption dieser Ionen (im Vergleich mit den gegenwärtigen Kationen) zuzuschreiben. Das zweiwertige Ca-Ion wirkt dieser Erhöhung selbstverständlich stark entgegen.

Die Ergebnisse für die freien Säuren sind zweifelhaft. Daß man bei der Pikrinsäure bei 80 μ-Mol bereits auf dem absteigenden Aste sich befinden würde, ist begreiflich; einem stark

aufladenden Anion wirkt ein ebenso stark abladendes Kation entgegen. Die Lage der HNO_3 -Kurve ist überraschend. Dabei ist indes zu überlegen, daß diese Resultate eine gemeinschaftliche Fehlerquelle besitzen, die sich besonders stark fühlbar macht bei Kombinationen mit dem H-Ion. Infolge des außerordentlich hohen Wertes von I_H wird die Lage der Kurve in hohem Maße durch den Wert von $c \cdot I_H$ bestimmt.

Nun kennen wir nur Gesamtkonzentrationen; wir wissen nicht, wieviel μ -Mole adsorbiert werden. Bei den gewöhnlichen Salzen mit ihrer bekannten, gleichmäßigen Adsorption der anorganischen Ionen wird infolgedessen ein in sämtlichen Versuchsreihen gleichmäßiger Fehler eingeführt. Bei einem so besonders privilegierten Ion wie dem H-Ion, von welchem relativ eine viel größere Menge adsorbiert wird, machen wir einen größeren Fehler als bei anderen Stoffen. Im Vergleich mit den anderen Ionen führen wir beim H-Ion deshalb eine zu große Konzentration ein und multiplizieren diesen Wert noch mit der Größe I_H . Der eigentlichen Kurve für HNO_3 wird deshalb eine niedrigere Lage zukommen als gezeichnet ist; das ist auch in Uebereinstimmung mit den Forderungen der Theorie der Elektroadsorption.

Betreffs des NaOH gilt natürlich die nämliche Schwierigkeit; diese Kurve wird auch wohl etwas tiefer liegen im Vergleich mit den anderen. Beim Natriumpikrat macht dieser Fehler sich aber in ganz anderer Weise geltend. Der Wert von I_{Pkr} ist nur 30; nicht $c \cdot I_{\text{Pkr}}$ ist hier der Faktor, dem die größte Bedeutung zukommt in dem Produkte, sondern vielmehr der Wert von v . Infolge der starken Adsorption der Pikrationen rechnen wir also mit abnorm geringen Werten für v , was besonders bei den geringen Konzentrationen zur Geltung kommt. Daher rührt wahrscheinlich die Tatsache, daß diese Kurve in Fig. 7 für diese Konzentrationen etwas unterhalb der Kurve für KNO_3 liegt. Daß tatsächlich Natriumpikrat in stärkerem Maße aufladend wirkt als KNO_3 , ergibt sich wohl aus der Form der Kurven. Bei 400μ -Mol befindet man sich beim KNO_3 offenbar bereits beim Maximum (vermutlich hat man es beim CaCl_2 bei diesem Werte bereits überschritten, es fehlen darüber leider die nötigen Daten zwischen 29,5 und 620μ -Mol), während die Pikratkurve dort noch stark ansteigt.

Bei der Interpretation dieser Untersuchungen macht sich die Schwierigkeit geltend, daß ein großer Unterschied zwischen der Gesamtkon-

zentration und der Gleichgewichtskonzentration vorliegt; dieselben treten daher zurück gegen kataphoretische Messungen und diese wiederum gegen solche über Strömungspotentiale. Es ist ja bei den letztgenannten die adsorbierende Oberfläche der Kapillare und der Flaschen eine sehr geringe im Vergleich zu der großen Flüssigkeitsmenge (ca. 0,25 Liter), die man als Strömungsflüssigkeit verwendet, während bei Elissafoff auf ca. 50 mm Flüssigkeit etwa 500 qmm adsorbierende Oberfläche kamen. Dies ist auch eine der Ursachen, daß die ansteigenden Aeste sich scheinbar bei höheren Konzentrationen fortsetzen, als man auf Grund der Fig. 4 erwarten würde.

Die Kurven für Al^{+++} und Th^{+++} sind in der Figur nicht aufgenommen, weil der benutzte Maßstab es nicht erlaubte. Sie liegen ganz nahe zu dem Ursprung der Koordinatenachsen.

Elissafoff gibt (S. 404) die folgenden Daten. Der Wert von cv ist aus diesen Daten berechnet:

Tabelle XIII.

$\frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$			$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$		
c	v	cv	c	v	cv
0	50	—	0	50	—
0,52	17	8	0,36	27	9
1,1	4	4	1,0	2	2
1,6	0	0	1,9	0	0

Bei höherer Konzentrat. Umladung

Offenbar kommt man sofort auf den absteigenden Ast. Die Neigung der Kapillare, die negative Ladung zu erhöhen, ist nicht imstande, der kräftig entladenden Wirkung der drei- bzw. vierwertigen Ionen das Gleichgewicht zu halten.

Die Schwierigkeit in der Erklärung der Versuchsergebnisse, der Freundlich und Elissafoff gegenüber zu stehen glaubten, und welche der Tatsache entsprang, daß v abnahm, wenn z. B. Natriumpikrat zugesetzt wurde, wird somit ganz hinfällig. Wenn auch v abnimmt, so nimmt vc und somit auch ϵ zu und zwar stärker, je nachdem das negative Ion in höherem Maße adsorbiert wird als das positive. Auch diese Untersuchungen werden also verständlich, wenn wir ein für allemal wissen, daß Elektrolyte in sehr geringer Konzentration im allgemeinen die negative Ladung erhöhen und erst in größeren Konzentrationen erniedrigend zu wirken anfangen.

Wir wollen die Versuche mit Glaskapillaren nicht weiter erörtern. Diese sind selbstver-

ständig nicht so scharf wie die mit Quarzkapillaren. Dennoch befinden sich auch diese Versuche nicht nur in guter Uebereinstimmung mit der Theorie, sondern auch mehrere weitere Belege treten dabei zutage. So wird z. B. beim Kristallviolett das Maximum erreicht; auch beim $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ist ein Maximum in dem kleinen Ast möglich, obwohl das elektrische Leitvermögen des Wassers dabei vielleicht nicht zu vernachlässigen ist. Mehrere absteigende Aeste sind ermittelt z. B. beim Neufuchsin und bei $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Aenderungen der Ladung mit der Zeit.

Bei unserer ersten Versuchsreihe fiel es uns auf, daß die Aenderung des Strömungspotentials mit der Zeit beim K in entgegengesetzter Richtung verläuft als beim Al. Messungen, kurz nach dem Herrichten des Apparates angestellt, bzw. am nächsten Tag, lieferten häufig das nämliche Resultat; falls aber eine Differenz vorlag, so war der Sinn der Aenderung charakteristisch für den verwendeten Elektrolyten. In Tabelle XIV sind einige Daten zusammengestellt.

Tabelle XIV.

Konzentration	$\frac{E}{P}$ erste Messung	$\frac{E}{P}$ zweite Messung
KCl		
50	— 110	— 102
500	— 13	— 12
1000	— 4,3	— 4,2
AlCl_3		
10	+ 62	+ 52
100	+ 15	+ 6

KCl ruft somit eine Herabsetzung des Strömungspotentials hervor und zwar derart, daß dieser Potentialwert fortwährend weiter abnimmt. Beim AlCl_3 dagegen wird das Strömungspotential in bezug auf reines Wasser anfänglich so stark geändert, daß diese Aenderung später wieder abnimmt.

F. Powis⁵⁰⁾ hat eine derartige Erscheinung bei seiner kataphoretischen Untersuchung beobachtet, als er Ba und Cl miteinander verglich.

Seine Betrachtung der Erscheinung wird indes erschwert, wenn ein Maximum in der Kurve der Grenzflächenladung auftritt.

⁵⁰⁾ F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 179 (1915).

Merkwürdigerweise schließen sich in unserer Untersuchung die Ergebnisse beim Ba gerade an diejenigen für das Al an, wie Tabelle XV zeigt.

Tabelle XV.

Konzentration BaCl_2	$\frac{E}{P}$ erste Messung	$\frac{E}{P}$ zweite Messung
10	122	139
25	72	79
50	43	44
1000	0	1,1

Hierzu werde bemerkt, daß die Ladung also zu beiden Seiten des Maximums anfangs niedriger ist.

Die von Powis gegebene Erklärung kann uns denn auch nicht befriedigen. Da wir indes spezielle Versuche zur Lösung dieses Problems nicht angestellt haben, möchten wir von einer Erklärung absehen.

Einfluß von Phenol auf das Strömungspotential von KCl- und BaCl_2 -Lösungen.

H. R. Kruyt und C. F. van Duin⁵¹⁾ beobachteten einen eigentümlichen Einfluß von oberflächenaktiven Substanzen auf den Grenzwert suspensoider Sole. Bei ihren Untersuchungen stellte sich nämlich heraus, daß z. B. Phenol den KCl-Grenzwert des As_2S_3 -Sols erniedrigt, während es den BaCl_2 -Grenzwert erhöht. Es war nun wichtig festzustellen, in welcher Weise die Strömungspotentiale von KCl- bzw. BaCl_2 -Lösungen durch Phenolzusatz beeinflußt werden. Tabelle XVI enthält die diesbezüglichen Versuchsergebnisse. Die Versuche wurden während einigen Tagen fortgesetzt, bis ein konstanter Endwert erreicht war.

Tabelle XVI.

Einfluß von 0,5 Mol Phenol im Liter.

1000 μ -Mol KCl im Liter:

$$\text{Ohne Phenol } \frac{E}{P} = 4,0$$

$$\text{Mit Phenol } \frac{E}{P} = 3,36$$

100 μ -Mol BaCl_2 im Liter:

$$\text{Ohne Phenol } \frac{E}{P} = 24,8$$

$$\text{Mit Phenol } \frac{E}{P} = 21,2$$

⁵¹⁾ H. R. Kruyt und C. F. Duin, Kolloidchem. Beih. 5, 269 (1913).

Das Verhältnis zwischen den Grenzflächenladungen mit bzw. ohne Phenolzusatz wird dargestellt durch den Ausdruck:

$$\frac{\epsilon_{Ph}}{\epsilon_{H_2O}} = \frac{\left(\frac{E}{P}\right)_{Ph}}{\left(\frac{E}{P}\right)_{H_2O}} \cdot \frac{\eta_{Ph}}{\eta_{H_2O}} \cdot \frac{\kappa_{Ph}}{\kappa_{H_2O}}$$

Hierin deutet der Index H_2O Lösungen in reinem Wasser, der Index Ph solche in Phenollösung an.

Nach Grumbach's⁵²⁾ Versuchen ist der Quotient der κ -Werte gleich Eins; Phenol beeinflusst das elektrische Leitvermögen nicht. Derselben Untersuchung läßt sich entnehmen, daß der Quotient der Viskositäten gleich 1,10 ist. Für KCl gilt somit:

$$\frac{\epsilon_{Ph}}{\epsilon_{H_2O}} = \frac{3,36}{4,0} \times 1,10 = 0,92.$$

Für $BaCl_2$:

$$\frac{\epsilon_{Ph}}{\epsilon} = \frac{21,2}{24,8} \times 1,10 = 0,94.$$

In beiden Fällen wird somit die Grenzflächenladung durch Phenolzusatz erniedrigt. Dieses Ergebnis läßt die Erscheinung beim As_2S_3 unerklärt. Es befindet sich übrigens in Übereinstimmung mit den neuerdings veröffentlichten Erfahrungen von H. Freundlich und P. Rona⁵³⁾, die auf kataphoretischem Wege Ladungsabnahmen unter dem Einfluß kapillaraktiver Stoffe feststellten.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Strömungspotentiale gemessen, die auftreten, wenn eine Elektrolytlösung (Lösungen von KCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$ verschiedener Konzentration) unter Druck durch eine Glaskapillare strömt. Der Einfluß der Kationen ist deren Valenz symbat.

2. Nur das Aluminium-Ion ruft völlige Entladung der Kapillare hervor und zwar bereits bei einer Konzentration von $0,8 \mu\text{-Mol } AlCl_3$ pro Liter. Bei höheren Konzentrationen findet Umladung statt.

3. Die gleiche Untersuchung beim HCl und p-Chloranilinchlorid ergab, daß diese Kationen das Strömungspotential in stärkerem Maße herabsetzen als K.

4. Eine Berechnung der Ladung der Doppelschicht lieferte als Resultat, daß die Chloride des K, Ba, p- $ClC_6H_4NH_2$ sowie auch HCl in geringen Konzentrationen die Ladung erhöhen; dieselbe erreicht ein Maximum und fällt dann weiter. Die Lage der Kurven entspricht den Voraussetzungen, die sich auf Grund der Erfahrungen auf dem Gebiete der Elektrolytadsorption aufstellen lassen.

5. Die Reihenfolge der absteigenden Aeste ist die nämliche wie die der Grenzwerte für die nämlichen Elektrolyte. Der Zusammenhang zwischen den Adsorptionsercheinungen und der Aenderung der Grenzflächenladung ist, in guter Übereinstimmung mit F. Powis' Theorie über das kritische Potential, in Fig. 5 graphisch dargestellt.

6. Die Erscheinung der sog unregelmäßigen Reihen ist nicht dem Einfluß hydrolytisch dissoziierter Kolloide zuzuschreiben. Sie wird stets dann auftreten, wenn das entladende Ion diese Funktion bereits in sehr verdünnten Lösungen in hohem Maße ausübt und das andere Ion sich nur schwach dieser Tendenz widersetzen kann.

7. Die größere Genauigkeit, mit der der Grenzwert des Al sich bestimmen läßt im Vergleich mit Ba und K, läßt sich aus den genannten Resultaten leicht erklären.

8. Die Tatsache, daß die Elektrolyte in geringer Konzentration die Grenzflächenladungen erhöhen, erklärt die peptisierende Wirkung der betreffenden Ionen und deren Unentbehrlichkeit in sehr geringer Konzentration, die in der Kolloidchemie so häufig an den Tag tritt.

9. Die Tatsache der möglichen Ladungserhöhung selbst läßt sich schwer erklären. Es verstärkt indes den Zweifel an der Auffassung, daß die Ladung eines neutralen Stoffes in reinem Wasser der Selektivadsorption der OH-Ionen ohne weiteres zuzuschreiben ist.

10. Der Verlauf der Grenzladungen beim isoelektrischen Punkt für das Gleichgewicht von H- und OH-Ionen ist im allgemeinen ein anderes als von J. Perrin und R. Ellis angegeben wird (vgl. Fig. 6).

11. Die hier beschriebenen Erfahrungen über den Zusammenhang zwischen Grenzflächenladung und Konzentration befinden sich in Übereinstimmung mit denen anderer Autoren; das Material von G. v. Elissafoff ist jedoch in anderer Art und Weise zu verwerten, als es seitens dieses Forschers geschah.

⁵²⁾ Grumbach, loc. cit.

⁵³⁾ H. Freundlich und P. Rona, Biochem. Zeitschr. 81, 87 (1917).

12. Es werden einige Beobachtungen beschrieben über den zeitlichen Verlauf des Grenzflächenpotentials.

13. Phenol erniedrigt die Grenzflächenladung sowohl von KCl - als auch von $BaCl_2$ -Lösungen. Der von H. R. Kruyt und C. F. van Duin

gefundene Einfluß dieses Stoffes auf den Grenzwert von As_2S_3 -Solen läßt sich somit in dieser Richtung nicht erklären.

Utrecht.

van't Hoff-Laboratorium der Reichs-Universität.

Beziehungen zwischen Farbe und Dispersitätsgrad.

Von F. Kirchhof (z. Zt. im Felde). (Eingegangen am 2. Dezember 1917.)

Zu den größten Fortschritten der modernen Kolloidchemie gehört unstreitig die Aufdeckung des innigen Zusammenhanges zwischen den physikalischen Eigenschaften disperser Systeme und deren Dispersitätsgrad¹⁾.

Hatte man früher, als man den rein chemischen Standpunkt vertrat, speziell die „Farbe“ der Stoffe ausschließlich durch strukturelle Vorstellungen zu erklären versucht, so lehrte die Dispersitätschemie, daß das, was wir gewöhnlich als „farbig“ sehen, keine konstante Eigenschaft der Stoffe ist, sondern weitgehend von der Teilchengröße der das farbige System bildenden Stoffe abhängt. Diese Erkenntnis erstreckt sich in exakter Weise vor-

läufig nur auf kolloiddisperse Systeme²⁾. Es steht aber nach Ansicht des Verfassers nichts im Wege, analoge Verhältnisse bei molekular-dispersen Systemen auf die gleiche Ursache zurückzuführen.

Zu der Erkenntnis vom innigen Zusammenhang zwischen Farbe und Dispersitätsgrad sind wir vornehmlich durch das Studium der Hydrosole der Edelmetalle gelangt.

Als klassisches Beispiel wird wohl stets das kolloide Goldsol angeführt werden müssen, dessen verschiedene Dispersitätsgrade eine kontinuierliche Uebergangsreihe von den Molekular-dimensionen zu grobdispersen Teilchen darstellen.

Tabelle I.
Verschiedene Dispersitätsgrade von Gold in ihrem Zusammenhang mit dessen Farbe.

Art des dispersen Zustandes	Farbe	Dispersitätsgrad (Teilchengröße)
Au ⁺⁺⁺ -Ion	goldgelb	molekulardispers (ca. 0,5 μ)
Au-Sol nach Zsigmondy	schwach rosa	6 μ (Zsigmondy)
Au-Tanninsol	rubinrot bis purpurrot	23—38 μ
Goldrubinglas Cassius Goldpurpur	desgl.	
Verschiedene Koagulationsstufen des Au-Tanninsols	violett	} Zunehmende Teilchengrößen ↓
	↓ blau	
	↓ grün (selten)	
	grün-schwarzer Niederschlag	
Durch stärkere Reduktionsmittel oder aus konzentrierten Lösungen frisch reduziertes Gold	intensiv grün (im durchfallenden Lichte)	mikroskopische Teilchen
Gold in dünnsten Schichten	goldgelb (Metallfarbe)	makroskopische Teilchen
Kompaktes Gold		

¹⁾ Der Verf. wurde zur Veröffentlichung der vorliegenden Betrachtungen, hauptsächlich durch die Lektüre des ausgezeichneten Buches von W. Ostwald, „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“, veranlaßt. Da sich Verf. seit drei Jahren im Felde befindet, so ist seine Kenntnis der neueren Literatur sehr mangelhaft und er daher auch nicht unterrichtet, ob nicht

ähnliche Anschauungen schon von anderen entwickelt wurden.

²⁾ In der organischen Chemie, speziell in der Farbstoffchemie haben wir eine ungeheure Zahl von derartigen Phänomenen, die sich wohl auf rein dispersoid-chemischem Weg werden erklären lassen, die aber bisher bloß vom rein strukturellen Standpunkt aus behandelt wurden.