

viele quellbare Gebilde, die in der Natur vorkommen, in Rhodanidlösung überaus leicht quellen; er macht auch darauf aufmerksam, daß die Anwesenheit von Rhodaniden in verschiedenen Körperflüssigkeiten, dem Magensaft, dem Speichel usw. insofern physiologisch von Bedeutung ist, als harte, schwer quellbare Stoffe aufgeweicht und dann leichter von Fermenten angegriffen werden.

Es wäre wohl sehr zu empfehlen, wenn man bei der physiologischen Untersuchung von Salzwirkungen auf die Rhodanide mehr Rücksicht nehmen würde; bei ihrer charakteristischen Stellung in der lyotropen Reihe und der dadurch bedingten Fähigkeit die Solbildung sehr zu begünstigen, möchten sie sich oft durch auffallende Wirkungen kennzeichnen. Da unter den Kationen das Ammoniumion, wie das Rhodanion, zu den wenig wasserbindenden Stoffen gehört, so würde sich Rhodanammon zu derartigen Versuchen noch besser eignen, wie Rhodankalium.

Auch bei technischen Versuchen könnte man öfter an Rhodanidlösungen denken, wenn man

vor der Aufgabe steht, harte Gele (Fasern, Häute u. dergl.) aufzuweichen.

Zusammenfassung.

Es wurde nachgewiesen, daß die Rhodanide an dem einen Ende der lyotropen Reihe stehen, an dem die nicht wasserbindenden Stoffe sich befinden, das also dem Sulfatende entgegengesetzt ist. Folgende Eigenschaften bestätigten dies:

die Löslichkeitsbeeinflussung,
die Beeinflussung der Oberflächenspannung
Wasser — Luft,
die Beeinflussung der Grenzflächenspannung
Quecksilber — Wasser,
die Adsorbierbarkeit durch Blutkohle,
die Fähigkeit, die Verseifung von Aethyl-
azetat durch Natronlauge zu hemmen,
die Beeinflussung der zeitlichen Zunahme
der Zähigkeit von Gelatinesolen.

(Beeinflussung der Sol-Gelumwandlung.)

Die Untersuchung wurde im Jahre 1910 im phys.-chem. Institut zu Leipzig ausgeführt

Phys.-chem. Institut d. H. Techn. Hochschule,
Braunschweig.

Zur Theorie der elektrischen Kolloidsynthese.

Von Carl Benedicks (Stockholm).

(Eingeg. am 16. November 1912)

Diejenigen Kurven, die von der Natur im Mikroskope direkt offenbart werden, sind im allgemeinen viel zuverlässiger und klärer, als die mehr willkürlich gezeichneten Kurven, die noch so ausgedehnten Serien von Koeffizientenbestimmungen entstammen. Diese Tatsache tritt sehr deutlich durch die jetzige Entwicklung der Metallographie hervor: vor dem Einführen des Mikroskopes war die Konstitution der Metalle und Legierungen, trotz der unendlichen Menge nach verschiedensten Richtungen wiederholt ausgeführter Messungen, vollständig unbekannt geblieben und wäre wohl jetzt noch nur der Gegenstand loser Spekulationen, hätte nicht das Mikroskop mit einem Male klares, unwidersprechliches Licht auf diese zuvor so dunklen Fragen geworfen. Bei dem Studium der festen Metalle ist die Unumgänglichkeit des Mikroskopes ja nunmehr (50 Jahr nach H. C. Sorby) überall anerkannt wie bei botanischen, zoologischen und petrographischen Arbeiten; bei physikalischen, physikalisch-chemischen und chemischen Untersuchungen im allgemeinen wird das Mikroskop, trotz dem glänzenden Erfolge auf

flüssig-kristallinischem und ultramikroskopischem Gebiete, meiner Meinung nach, heute noch viel zu wenig benutzt. Es war mir deshalb eine gewisse Genugtuung, wenn ich neuerdings als Nebenprodukt einer metallographischen Untersuchung zeigen konnte, wie besonders durch zweckmäßige Anwendung des Mikroskopes die Natur der Zerstäubungserscheinungen bei der elektrischen Kolloidsynthese in klares Licht treten¹⁾.

Die Beweiskraft geeignet ausgeführter mikroskopischer Beobachtungen scheint M. Kutscherow jun.²⁾ in einer eben erschienenen Mitteilung über Untersuchungen, welche auf die Erforschung der Natur der elektrischen Kolloidsynthese direkt hinzielten, nicht besonders hoch

¹⁾ C. Benedicks, Die Natur der elektrischen Kolloidsynthese. Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, utg. af K. Svenska Vetenskapsakademien, Stockholm, 8, Nr. 7 (1912); Jernkontorets Annaler 1912, 80; Intern. Kongr. Materialprüf. New York 1912; siehe Ref. in vorl. Heft, sowie die demnächst erscheinende Arbeit in den Kolloidchem. Beih.

²⁾ M. Kutscherow jun., Zur Frage über die Natur der elektrischen Kolloidsynthese, Koll.-Zeitschr. 11, 165 (1912).

einzuschätzen, indem er die Richtigkeit der von mir daraus gezogenen Schlußfolgerungen auf Grund seiner eigenen chemischen Bestimmungen zu bestreiten scheint.

Wollen wir deshalb nachsehen, ob wirklich die Messungen dieses Forschers gegen die von mir aufgestellte Theorie sprechen, oder ob sie dieselbe möglicherweise gerade bestätigen.

1. Es wäre unrecht, M. Kutscherow vorzuwerfen, daß er das Mikroskop gar nicht benutzt hatt, denn tatsächlich erfahren wir S. 165, daß ein stetiger Uebergang zwischen den Dimensionen der größeren Kügelchen („oder Bruchstücken“ wird etwas undeutlich hinzugefügt), die keinem Beobachter entgehen können, „zu denen kolloider Teilchen nicht einmal mit einem starken Mikroskope konstatiert werden konnte“. Von diesem negativen Befund darf jedoch keineswegs geschlossen werden, daß irgendwelcher feststellbarer Unterschied zwischen den gröberen und den feineren Teilchen existiert. In der erwähnten Arbeit habe ich kurz gezeigt, wie die im Anfang nicht unbedeutenden mikroskopischen Schwierigkeiten zu besiegen sind (vielleicht war mir dies nur wegen einer 15jährigen Bekanntschaft mit meinem Mikroskop möglich!). Die Hauptschwierigkeit liegt nur darin, die kleineren Teilchen stilliegend zu bekommen und nicht in Brown'scher Bewegung, wozu ja die Tendenz gerade bei den kleineren eine gewaltige ist; man arbeitet deshalb am besten ganz trocken (einige Tropfen auf einem Präparatglas eingedunstet) mit einem möglichst starken Trockenobjektiv, das für Benutzen ohne Deckglas korrigiert ist (metallographisches); bei Ermangelung eines solchen kann eine Deckglasscheibe von 0,15 bis 0,17 mm gerade vor der Frontlinse (mit Wachs) befestigt werden; die Beleuchtung erfolgt ausschließlich von der Seite, wohl am einfachsten mit einem kleinen unbedeckten Nernstbrenner, dessen Lage in der Nähe des Präparates von einem Mitarbeiter verändert wird; ist die Einstellung einmal gelungen, kann man dann zum Immersionsobjektiv übergehen, wobei jedoch die größte Vorsicht nötig ist bei dem Anbringen des Immersionsöles, da die Strömungen darin gewöhnlich oder doch sehr oft bewirken, daß die Teilchen vom Glase losgerissen und unsichtbar werden.

Tatsächlich konnte ich sicher feststellen, daß zwischen sehr groben Kügelchen (ungeschmolzene Bruchstücke konnten nie wahrgenommen werden, trotz besonderer daraufhin gerichteter Aufmerksamkeit, vgl. S. 11 a. a. O.) von einem Durchmesser von z. B. (50 oder) 15 μ und den

Kügelchen mittleren Durchmessers von etwa 1,5 μ ein kontinuierlicher Uebergang vorhanden ist (vgl. Fig. 5, S. 15 a. a. O.; Messungen von R. Arpi) und ebenso daß zwischen diesen und den aller- kleinsten mikroskopisch auflösbaren allerlei Uebergänge existieren (vgl. Fig. 13 daselbst, Vergr. 750 mal, wo Kügelchen von etwa 3 μ [= 2,2 mm auf dem Bilde] bis zu etwa 0,2 μ [= 0,15 mm], d. h. bis zur Grenze der Auflösbarkeit in gewöhnlichem Lichte, sehr deutlich zu beobachten sind).

Es ist also unrichtig, wenn man behaupten würde, daß ein stetiger Uebergang nicht beobachtet werden kann. Ein solcher war tatsächlich vorhanden.

2. Nun glaubt jedoch M. Kutscherow für seine entgegengesetzte Annahme eine Stütze darin zu finden, daß er in zwei Fällen von vier einen deutlichen Unterschied in der Zusammensetzung der feinsten Teile („in der Lösung“) den gröberen Teilen („Niederschlag“) gegenüber analytisch feststellen konnte, und scheint der Meinung zu sein, daß nach meiner Theorie ein solcher Unterschied ausgeschlossen wäre. Wollen wir diese spezielle Frage näher ins Auge fassen.

Nach dieser Theorie muß die Zerstäubung, vorausgesetzt daß andere Faktoren gleich einwirken, um so geringer ausfallen, je höher der Schmelzpunkt des Metalles (Stoffes). Weiter zeigt die Erfahrung, daß je geringer die Zerstäubung, um so kleiner durchschnittlich (die Schmelzkrater und) die Kügelchen sind. Es läßt sich also erwarten, daß je höher der Schmelzpunkt, um so winziger die Teilchen werden. Wenn gleichzeitig zwei Proben von verschiedenem Schmelzpunkt zur Zerstäubung gelangen, werden also wahrscheinlich die feineren Kügelchen durchschnittlich an demjenigen Körper reicher sein, dem der höhere Schmelzpunkt entspricht. Gehen wir nun zu den von M. Kutscherow untersuchten Legierungen über. Da es von vornherein sehr plausibel erscheint, daß sich Konzentrationsänderungen in Legierungen viel besser und richtiger verfolgen lassen unter dem Hinzuziehen der üblichen Schmelzdiagramme (Temperatur, Konzentration), als durch willkürliche Annahmen bezüglich der Valenz der eingehenden Metalle, so gehen wir zu den Diagrammen der vier untersuchten Legierungen über (wie sie z. B. in Bornemann, Die binären Metalllegierungen, wiedergegeben werden). Dann geht die ganz auffallende Tatsache hervor, daß in sämtlichen von M. Kutscherow untersuchten Fällen die feineren Teilchen etwas reicher

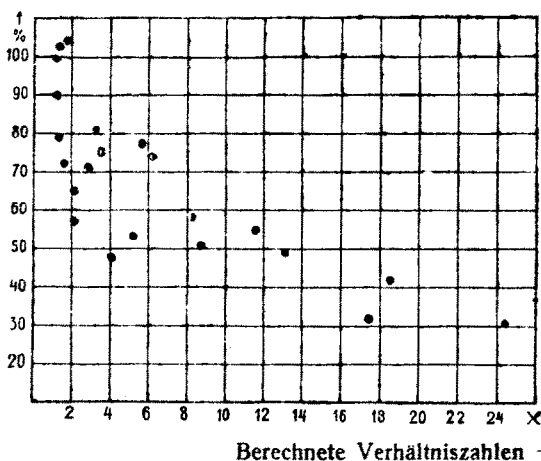
sind an demjenigen Metall, das in den höher schmelzenden Mischkristallen überwiegt; m. a. W., die feineren Teilchen haben durchschnittlich einen etwas höheren Schmelzpunkt (sind reicher an den proeutektischen Mischkristallen), die größeren haben einen niedrigeren Schmelzpunkt (sind an den betreffenden Eutektika reicher). In den beiden Fällen, wo ein beträchtlicher Unterschied der Zusammensetzung gefunden wurde (Cd/Bi, Zn/Al), haben die betreffenden Liquiduskurven einen besonders steilen Verlauf; es ist wohl möglich, daß Differenzen nicht nur gefunden werden können, wenn in der Legierung zwei Phasen auftreten, sondern auch bei den Fällen, wo eine einzige Mischkristallreihe vorkommt.

Dieser Befund M. Kutscherow's steht also mit meiner Theorie in bester Uebereinstimmung.

3. Die Hauptbestimmungen M. Kutscherow's (Tabelle III, V) wurden so gewonnen, daß zwei Metalle gleichzeitig zerstäubt wurden und nach Entfernen der größeren Teile, quantitativ bestimmt wurden. Auffallend ist nun die große Diskrepanz zwischen den so bestimmten Verhältniszahlen und denjenigen, die nach The Svedberg's Zerstäubungsziffern berechnet werden (angegeben in Tabelle V). Wenn M. Kutscherow meint, diese seien die weniger richtigen — was aus einem Ausdruck S. 168 vermutet werden konnte — so muß ich dieser Meinung entgegenreten: das Entfernen der größeren Teile in nicht genau definierter Weise ist eine Willkürlichkeit, die bei The Svedberg's Bestimmungen nicht vorkommt. Wie sind nun diese Abweichungen zu erklären? Das wird uns nach dem unter 2. Angeführten verständlich sein. Wenn zwei Metalle gleichzeitig zerstäubt werden, wird sich in dem größeren Teile dasjenige Metall angereichert finden, das am leichtesten zerstäubt wird. Nach Entfernen der größeren Teile muß man also finden, daß die feineren Teile, an denen M. Kutscherow's Bestimmungen ausgeführt wurden, ärmer sind an dem leichter zerstäubenden Metall. Das ist tatsächlich der Fall ist, geht aus M. Kutscherow's Bestimmungen mit der allergrößten Deutlichkeit hervor: die wenigen unerheblichen Abweichungen dürfte die analytische Genauigkeitsgrenze nicht übersteigen.

Es ist aber noch mehr dabei zu bemerken. Nach meiner Auffassung werden diese Diskrepanzen auch prozentisch um so größer ausfallen, je größer die Differenz der beiden Metalle in Zerstäubungshinsicht ist; bei gleicher Zer-

Gefundene Verhältniszahlen, % von X



stäubungshärte wird sich keine Diskrepanz vorfinden. In der Figur sind als Abszissen (x) die nach The Svedberg berechneten Verhältniszahlen angegeben, als Ordinaten (y) denjenigen Bruchteil von x (in Prozent), der von M. Kutscherow analytisch gefunden wurde (Tabelle V, am meisten mit The Svedberg's Angaben vergleichbar). Es leuchtet ein, daß kein genaues Resultat zu erwarten ist, da bei den verschiedenen Bestimmungen doch das gröbere Material, ohne daß besondere Vorsichtsmaße getroffen wurden, unmöglich in konstanter Weise entfernt werden konnte. Es ist aber auffällig, daß trotzdem ein deutlicher Zusammenhang vorhanden ist; bei gleicher Zerstäubungshärte, also $x=1$, wird auch $y=100$ gefunden; je größer der Unterschied in Zerstäubungshärte, also bei wachsendem x, hat das Entfernen des „Niederschlag“ immer größeren Einfluß; y nimmt bei wachsendem x sehr deutlich ab.

4. Das größte Interesse werden wohl die Tabellen III und V beanspruchen, insoweit als sie nach der Meinung M. Kutscherow's ganz deutlich zeigen, „daß die zerstäubten Mengen der Metalle unter sonst gleichen Bedingungen in Verhältnisse ihrer Äquivalentgewichte stehen“. Unter 21 untersuchten Metallpaaren kommen jedoch, wie von dem Autor hervorgehoben, 6 sehr ausgesprochene Ausnahmen vor (d. h. nahezu 30 Proz.). Um diese beträchtliche Anzahl von Ausnahmefälle zu erklären und Äquivalentproportionen auch hier ausfindig zu machen, macht M. Kutscherow die spezielle Annahme, daß die Metalle Sn, Bi, Pb abhängig von dem Polcharakter mit wechselnder Valenz zerstäubt werden: Sn mit II und IV, Bi mit III und V, Pb mit II und IV. Angenommen werden dem-

gemäß Äquivalentgewichte, die den (scheinbaren) Valenzen Sn^{III} , Bi^{IV} , Pb^{III} entsprechen. Dann stimmen auch die sechs Ausnahmen mit der Äquivalenthypothese genügend gut überein (Tabelle IV).

Nun scheint mir diese spezielle Annahme zwar ziemlich willkürlich, sie ist jedoch mitnichten als unmöglich zu betrachten, wenn sie nur konsequent festgehalten wird; wir wollen sie vorläufig annehmen. Da das angenommene Verhältnis als den betreffenden Metallen selbst charakteristisch hingestellt wurde und nicht etwa von dem anderen kombinierten Metall abhängen soll, so müssen wir allerdings fordern, daß die Annahme konsequent durchgeführt werde. Nun kommen die betreffenden Metalle Sn, Bi, Pb in Tabelle III neunmal vor, in Tabelle V zehnmal vor, ohne daß ihnen die als charakteristisch angenommenen Valenze zugeteilt wurden. Durch das konsequente Durchführen der Annahme dürfte also ebensoviel neue, ausgesprochene Ausnahme entstehen (43 bzw. 48 Proz.). Da M. Kutschrow doch wohl nicht behaupten will, daß die niedrigere Valenz überall da beibehalten werden muß, wo sie mit seiner Theorie stimmt, und jedenfalls gar kein Grund dafür angegeben wurde, so kommen wir zu dem Schluß, daß für die Zerstäubung die Äquivalentgewichte nicht im allgemeinen an und für sich quantitativ maßgebend sein können.

In der Tabelle V werden als mit der Äquivalentberechnung übereinstimmend Fälle angeführt, die so viel als +11,5 bis -11 Proz. (in einem Falle -15 Proz.) von dem berechneten Werte abweichen; eine Abweichung z. B. +13 Proz. wird demgemäß nicht als gar zu hoch angesehen. Da indessen die Valenz III sich von der Valenz IV nur mit 25 Proz. unterscheidet, würden geradezu in einem gegebenen Falle beide Valenzen als ebenso richtig hingestellt werden können. In Tabelle V, Nr. 3 stimmt tatsächlich der beobachtete Wert 1,1 ebenso gut mit dem Atomgewichtsverhältnis (0,90 nach Atomgewichtstab. 1911) als mit dem Verhältnis der Äquivalente (1,34).

Meiner Meinung nach kann also keine Rede davon sein, daß eine allgemein gültige, quantitative Beziehung zwischen der Zerstäubung und dem Äquivalentgewichte aus diesen Messungen hervorgehen solle.

5. Eine andere Frage ist die, ob doch nicht in vielen Fällen eine Beziehung zu stöchiometrischen Verhältnissen (atomare oder äquivalente), obgleich nicht quantitativ, vorhanden

sein könne. Nach meiner Auffassung ist die Kolloidsynthese eine thermische Erscheinung; die thermischen Größen sind ja mit Atomverhältnissen verknüpft, wie dies ja besonders bezüglich der spezifischen Wärme im Gesetz Dulong-Petits's zutage tritt. Diese Möglichkeit erscheint also von vornherein garnicht ausgeschlossen, und die Beobachtungen M. Kutschrow's lassen auch nach kritischer Sichtung viel mehr Hinweise auf stöchiometrische Verhältnisse hervorgehen, als es wohl mit dem bloßen Zufall vereinbar erscheint.

Bei der Zerstäubung der Kolloidsynthese, wie sie The Svedberg schließlich herausprobiert hat, ist diese Möglichkeit kaum vorhanden. Es bemerkt The Svedberg³⁾ in seiner Inauguraldissertation ausdrücklich (S. 63), daß bezüglich der Zerstäubbarkeit der Metalle keine allgemeine Gesetzmäßigkeiten von ihm aufgefunden werden konnten; natürlich war die Aufmerksamkeit dabei in erster Linie gerade auf stöchiometrische Beziehungen gerichtet. Und andererseits konnte ich zeigen, daß die Zerstäubbarkeit der verschiedenen Metalle sich ausnahmslos nach totaler Schmelzwärme bzw. Wärmeleitfähigkeit ordnet, wobei einfache stöchiometrische Verhältnisse wohl als ausgeschlossen zu betrachten sind.

Bemerkenswert ist aber — was ich sehr frühzeitig bemerkt habe — daß in der vorläufigen Serie The Svedberg's („Erste Messungsreihe“), die Metalle Zn, Cd, Pb umfassend, Zerstäubungszahlen erhalten wurden, die von denen der definitiven Messungsreihe erheblich abwichen und zwar wurde bei $i_{\text{eff}} = 0,7$ Amp., pro Min. erhalten (Fig. 5, S. 27 a. a. O.): 6,8, 12,6, 22 mg (letzteres kurz extrapoliert), oder nach Division mit den betreffenden Atomgewichte: Zn 0,104, Cd 0,112, Pb 0,106, d. h. auffallend konstante Werte. Nun ergab die in der ersten Messungsreihe vorkommende Schaltung (benutzt wurde ein älteres Induktorium von 15 cm Schlagweite), wenigstens bei höheren i_{eff} , geringere Zerstäubungsziffern als die zweite Messungsreihe (Induktorium H. Boas, 45 cm), entsprach also weniger kräftigen Entladungen.

Es ist nun sehr interessant, daß sich sehr annähernd derselbe Unterschied bei M. Kutschrow's Bestimmungen widerfinden. In seiner ersten Serie, Tabelle III, Induktorium 15 cm) finden sich nicht nur die erwähnten einfachen Beziehungen (Zn, Cd, Pb) gut bestätigt, sondern

³⁾ The Svedberg, Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen. Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsal. (IV), Vol. 2, Nr. 1, 1907.

auch mehrere andere analoge (die ja M. Kutscherow kräftig hervorgehoben hat); in seiner zweiten Serie (Tabelle V, Induktorium 30 cm) sind aber die äquivalenten oder atomaren Verhältnisse viel unklarer als in Tabelle III und weichen beträchtlich ab (Beispiel: Bi/Sn in III gefunden = 1,98, in V = 1,2 [Atomgew.-Verh. 1,76]; Pb/Mg in III gefunden = 8,5, in V = 5,6 [Atomgew.-Verh. 8,6]).

Uebereinstimmend werden also bei den schwächeren Entladungen Verhältnisse gefunden, die sich (wie M. Kutscherow bemerkt) denen der Vakuumentladungen nähern, wo vielfach einfache stöchiometrische Verhältnisse gefunden oder doch vermutet wurden (L. Holborn, L. Austin, G. Granquist, V. Kohlschütter u. a.), wo sie jedoch, wie F. Fischer⁴⁾ hervorgehoben, so wenig regelmäßig erscheinen, daß eine chemische Theorie der Zerstäubungserscheinungen nicht kann aufrecht erhalten werden. Nach diesbezüglichen Ausführungen von J. Stark, wurde dies ja auch nunmehr V. Kohlschütter⁵⁾, dem wir so schöne Experimentaluntersuchungen auf diesem Gebiete verdanken, ausdrücklich zugegeben. Bei den stärkeren Entladungen sind die Verhältnisse mehr oder weniger verschieden.

Also müssen zwei verschiedene Prozesse Einfluß haben. Darin bin ich mit M. Kutscherow vollständig einig. Ich habe jedoch die Meinung, daß die Verhältnisse bedeutend einfacher liegen, als es dieser Forscher glaubt, indem er die thermischen Prozesse, die nicht bestritten werden können, als Begleiterscheinungen eines chemischen Hauptprozesses auffaßt.

Es ist nämlich einleuchtend, daß die Entladungen teils eine Vergasung, teils eine Schmelzung hervorrufen können. Erstere scheint mir so selbstverständlich, daß ich in meiner Arbeit diesen Faktor, von dem kaum zu befürchten war, daß er übersehen werde, nur ganz nebenbei erwähnte. Das Hauptgewicht lag daran, gebührend hervorzuheben, daß die Zerstäubung, wie sie nach The Svedberg am effektivsten bewerkstelligt wird, der Hauptsache nach ein Schmelzprozeß ist.

Es ist jedoch klar, daß bei abnehmender Intensität der individuellen Entladungsfunken die relative Bedeutung der Vergasung steigen muß: die Temperatur des Funkens ist so hoch, daß eine Vergasung nicht ausbleiben kann;

wegen der Wärmeableitung des Metalles wird aber bei geringer Intensität eine Schmelzung schließlich nicht stattfinden können. (Mit kleinen Induktorien [10 cm] bekommt man keine bestimmbare Schmelzkrater: das fand ich so einfach einzusehen, daß es nicht erwähnt wurde, obgleich einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt wurden.)

Bei kräftigen Entladungen dürfte also die totale Schmelzwärme dominieren, bei schwachen im Gegenteil diejenige Wärmemenge, welche nötig ist, um gegen den Flüssigkeitsdruck eine Gewichtseinheit Gas von der Temperatur des Funkens zu bilden (etwa „totale Dampfbildungswärme“, deren wahrscheinliche Bedeutung als dominierender Faktor ich mindestens bei den Vakuumentladungen ausdrücklich hervorgehoben habe, S. 29—30; selbstverständlich wird dieselbe unter verschiedenem Druck, Temperatur, Entladungsarten usw. sehr verschiedenartig ausfallen können). Diese Wärmemenge wird ja von dem Molekularzustande des Dampfes und von vielen anderen Umständen abhängig sein müssen, so daß sie sich gegenwärtig nicht angeben läßt, da experimentelle Bestimmungen fehlen. Es läßt sich aber sagen, daß in dem Maße, wie die verschiedenen Metalle gleichen Molekularzustand haben und einander allgemein ähnlich sind, da die Temperatur des entstehenden Metallgases doch außerordentlich hoch anzusetzen ist⁶⁾, müssen für diese Metalle die fraglichen Vergasungswärmen, praktisch genommen, in denselben Verhältnisse stehen müssen wie die Atomgewichte. Denn unter Voraussetzung gleichen Molekularzustandes müssen sich dieselben pro atomare Menge den Energiemengen $pv = RT$ sehr stark nähern, da bei sehr hohen Temperaturen T die Schmelzwärmen und eigentliche Verdampfungswärmen (bei den Siedepunkten) immer mehr an Bedeutung verlieren müssen.

Aus rein thermischer Auffassung ist es also als wahrscheinlich zu bezeichnen, daß, wo schwache Entladungen vorkommen, wo also Schmelzen ausgeschlossen ist, auch atomare oder äquivalente Beziehungen vorkommen können; daß diese nicht im voraus berechnet werden können, ist kein Fehler der Theorie, dafür sind mangelnde allgemeine physikalische Konstante verantwortlich.

⁴⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 512 (1909).

⁵⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 930 (1909); Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektrochem. 9, 355 (1912).

⁶⁾ Der positive Krater des Kohlelichtbogens ist ja trotz Wärmeableitung durch die Elektrode etwa 4000° Abs.

Da das Vorkommen stöchiometrischer Beziehungen also zwanglos nach der rein physikalischen Theorie erklärt werden kann, und irgendwelche andere Gründe für die kompliziertere Annahme, daß wir auch „mit einem eigentümlichen elektrolytischen Prozeß zu tun“ haben, nicht angeführt worden sind, so dürften wir im vollen Recht sein, wenn wir neuentdeckte, subtilere Tatsachen erwarten wollen, bevor wir zu chemischen Theorien übergehen. Es ist merkwürdig, daß Erscheinungen, die ein bisschen schwierig zu erklären sind, oft der Chemie überwiesen werden; wenn man sie nur einmal verstanden hat, werden sie ruhig als physikalisch zurückgenommen.

Schlufwort.

Es ist nach eingehenderer Diskussion gezeigt worden, daß die Erscheinungen bei der elektrisch bewirkten Metallzerstäubung (Kolloidsynthese⁷⁾, auch die von M. Kutscherow neuerdings mitgeteilten Messungen, sehr einfach rein thermisch erklärt werden können:

1. Die elektrisch zugeführte Energie bewirkt, wenn kräftig genug, wie bei The Svedberg's schließlich Kolloidsynthese Ver-

⁷⁾ Mit diesem Wort verstehe ich eine praktische Zerstäubungsmethode, ohne Rücksicht auf die Größe der entstandenen Teilchen; dagegen versteht damit M. Kutscherow, vielleicht mit besserem Grund, nur die Bildung der allerfeinsten Teilchen, die wirklich als kolloide zu bezeichnen sind; dies ist ein beiträgender Grund, weshalb unsere Behauptungen formell stark divergieren.

gasung und Schmelzung; von mir ist dargelegt worden, daß die letztere die Hauptrolle spielt (geschmolzenes Metall wird aus Schmelzkratern in die Flüssigkeit hinausgeschleudert, als Schmelzkügelchen). Dominierende Faktoren sind totale Schmelzwärme und Wärmeleitungsvermögen (übrige Faktoren sind in erster Linie Verdampfungswärme, Viskosität und Kapillarität.)

2. Die elektrisch zugeführte Energie wird, wenn sie genügend schwach ist, schließlich nur Vergasung bewirken können (der Wärmeableitung wegen); aus dem Gas entstehen Kondensationskügelchen, die wohl durchschnittlich kleiner als die vorigen, aber sonst wenig verschieden sind. Dominierenden Einfluß übt also die totale Vergasungswärme aus, wo stöchiometrische Beziehungen wahrscheinlich sind, wie sie bei The Svedberg's und bei M. Kutscherow's ersten Messungsreihen sowie bei der Vakuumzerstäubung teilweise beobachtet wurden.

3. Daß diese thermische Theorie nur für die besprochenen elektrischen und nicht für sämtliche Zerstäubungserscheinungen überhaupt Gültigkeit beansprucht und daß sie in verschiedener Richtung präzisiert und weiter herausgestaltet werden muß, ist wohl kaum nötig hervorzuheben. Aber irgend welcher Grund dafür, daß spezielle chemische Kräfte mitspielen, gibt es noch nicht.

Stockholm.

Physikalisches Institut der Universität.

Verhalten von Kohlenstoff bei der elektrischen Zerstäubung.

Von C. Thomae (Gießen).

Aus Retoriengraphit geschnittene, 5 mm dicke Elektroden wurden durch Kupferdraht, der um ihr eines Ende gewickelt war, mit den Polen einer elektrischen Leitung von 220 Volt Gleichstrom verbunden und bei 3—4 Ampère unter Wasser kurz geschlossen.

Das angewandte Dispersionsmittel war destilliertes Wasser, das nochmals durch ein Silberkühlrohr übergetrieben war.

Mit reinem Wasser war anscheinend kein Erfolg zu erzielen; die Flüssigkeit blieb wasserhell. Wurde jedoch dem Dispersionsmittel eine geringe Menge Natronlauge zugefügt, so erhielt man nach kurzer Zeit eine braune Flüssigkeit, die sich seit ihrer Darstellung — jetzt mehrere Wochen lang — unverändert gehalten hat. Im

filtrierten Zustand ließ sie sich unbeschadet kochen, schied auf Zusatz von wenig Salzsäure oder Kochsalz — meistens nach kurzem Stehen — einen schwarzen Niederschlag ab und zeigte im Spalt- oder Kardiod-⁷⁾Ultramikroskop kleine Submikronen mit lebhafter Brown'scher Bewegung.

An Stelle der geschnittenen Graphit-Elektroden wurden bei weiteren Versuchen 5 mm dicke, homogene Bogenlampen-Kohlen bei Anwesenheit von etwas Alkali zerstäubt.

Es wurden hierbei Flüssigkeiten erhalten, die mit schwarzgrauer Farbe filtrierten, nach einem Tag eine Spur schwarzen Niederschlags absetzten, im übrigen aber haltbar waren und das Kochen vertrugen. Auf Zusatz von etwas Salzsäure oder Kochsalz entstanden auch in