

3. Es ist a. a. O.<sup>3)</sup> darauf hingewiesen worden, daß keineswegs immer schlechte Backfähigkeit eines Mehles eine abnorme Herabsetzung des Viskositätswertes seiner Teiglösung zur Folge haben muß. Zum mindesten theoretisch ist sehr wohl der entgegengesetzte Fall denkbar, insofern als ein Mehl, das einen „zu kurzen“ Teig liefert, dementsprechend eine zu große Viskositätszahl liefern könnte. Für die optimale mechanische Beschaffenheit des Teiges bei der Brotbereitung ist auch ein optimaler Viskositätswert zu erwarten. Obschon man aus drei Fällen allerdings keine weitgehenden Schlüsse ziehen darf, scheint doch das Auftreten von Mehlen mit zu kleiner Viskositätszahl häufiger zu sein als das Auftreten von Backfähigkeitsfehlern im entgegengesetzten Sinne.

<sup>3)</sup> Koll.-Zeitschr. 25, 35, 133 (1919).

Die hier wiederum beobachteten Unterschiede sind so auffällig groß, daß eine weitere Sammlung und eingehendere Untersuchung solcher Fälle sich wohl lohnen dürfte. Die Verfasser würden sich freuen, wenn auch Fachgenossen ihrerseits solche Versuche aufnehmen würden.

### Zusammenfassung.

Es werden zwei weitere Fälle von Mehlen abnorm schlechter Backfähigkeit kolloidchemisch bzw. viskosimetrisch untersucht. Beide Mehle (60—75 prozentige Roggenmehle) ergaben abnorm dünnflüssige Teiglösungen (in 13 prozentiger Lösung z. B. 5,8 statt 24,8—55,7). Ihr Verhalten entspricht einem schon früher untersuchten Fall, so daß dieser Fehler in der kolloidchemischen Beschaffenheit der Mehle besonders häufig zu sein scheint.

## Zur Aufklärung.

Von Richard Zsigmondy (Göttingen). (Eingegangen am 18. Dezember 1919.)

Unter dem Titel „Die physikalisch-chemische Analyse der Metallhydrosole“ hat Wolfgang Pauli<sup>1)</sup> eine Entgegnung gegen einige Bemerkungen am Schlusse der Arbeit meines verstorbenen Schülers Georg Varga gebracht. Die erwähnten Bemerkungen stammen von meinem Schüler selbst her, und ich fühlte mich nicht berechtigt, sie nach seinem leider zu früh erfolgten Tode abzuändern, oder sie wegzulassen, obgleich mir zumindest eine Milderung der Ausdrucksweise sehr erwünscht gewesen wäre. Es ist mir daher begreiflich, daß Wolfgang Pauli den Inhalt der Arbeit nicht gerade wohlwollend beurteilt hat, obgleich sie eine Reihe sehr bemerkenswerter Resultate enthält.

Wolfgang Pauli hat seinerzeit selbst durch seine Äußerungen über die „Mizellhypothese“ zum Kampf herausgefordert, und es ist nicht zu wundern, daß die Waffen in der Hand eines jugendlichen Feuergeistes in anderer Art geführt werden als vom reiferen Alter.

Ich halte es für richtig, die Diskussion über die zwischen Wolfgang Pauli's und meiner Auffassung bestehenden Gegensätze für später aufzuheben; sie scheinen mir keineswegs unüberbrückbar. Derartige Gegensätze müssen sogar bei der Beurteilung der Hydrosole auf-

treten, je nach dem Standpunkt, von welchem aus man an die Sache herankommt.

Gegen den Vorwurf leichtfertiger Arbeit muß ich meinen verstorbenen Schüler jedoch in Schutz nehmen. Gerade die Leitfähigkeitsbestimmungen sind mit großer Sorgfalt ausgeführt worden. Der Gegenstand wird ja noch weiter bearbeitet werden, und ich bin überzeugt, daß die Ergebnisse Georg Varga's eine Bestätigung finden werden, soweit es bei Kolloiden, deren Beschaffenheit von der Vorgeschichte, vom Alter usw. beeinflusst wird, überhaupt möglich ist<sup>2)</sup>.

Daß Wolfgang Pauli sie für fehlerhaft hält, ist auf ein kleines Mißverständnis zurückzuführen, das vielleicht seinen Grund in der knappen Darstellung des Gegenstandes in der genannten Arbeit hat.

Bekanntlich weist das Gel der Zinnsäure stets eine saure Reaktion gegen Lackmus auf; diese Reaktion kommt aber nur bei unmittelbarer Berührung des Farbstoffs mit der Zinnsäure zustande, sie teilt sich nicht der darüber befindlichen Flüssigkeit mit. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man Lackmuspapier einerseits mit dem Gel der Zinnsäure, anderseits mit der darüber stehenden Flüssigkeit in Berührung bringt. Wenn also die saure Reaktion das Vorhandensein von Wasserstoffionen

<sup>1)</sup> Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. 26, 20 (1920).

<sup>2)</sup> Gerade an die Zinnsäure werden sich in diesem Institut noch weitere Untersuchungen schließen.

anzeigt, so sind diese keineswegs gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt, sondern an den Niederschlag gebunden oder an die mit der Zinnsäure in unmittelbarer Berührung stehende Flüssigkeitsschicht<sup>3)</sup>. Daher steht die geringe Leitfähigkeit der von Georg Varga untersuchten reinen Zinnsäuresuspensionen in gutem Einklang mit den übrigen Beobachtungen; das Wasserstoffion kommt eben für die Erhöhung der Leitfähigkeit nur in den ganz kleinen, die suspendierten Teilchen umgebenden Räumen in Betracht, und es ergibt sich daraus eine nur geringe Leitfähigkeitszunahme der gesamten Flüssigkeit. In der Tat findet man in Tabelle I von Georg Varga, daß die *spezifische* Leitfähigkeit der genannten Systeme mit der Verdünnung abnimmt, was ja notwendig der Fall sein muß, wenn die Zahl der die Leitfähigkeit erhöhenden Teilchen verringert wird. Weitere Schlußfolgerungen darf man aus den erwähnten Versuchen wegen der Kleinheit der beobachteten Effekte nicht ziehen. Ebenso wird das Resultat Georg Varga's verständlich, daß bei der Gaskettenmessung der verdünnten, absetzenden Suspensionen keine konstanten Werte zu erhalten waren. Die an die unmittelbare Umgebung der Zinnsäure gebundenen Wasserstoffionen können ja nur nach Maßgabe ihrer von Zufälligkeiten abhängigen unmittelbaren Berührung mit dem Platinblech zur Wirksamkeit kommen, und es muß erst festgestellt werden, inwieweit und nach welchen Methoden sich Gesetzmäßigkeiten bei derartigen Messungen in einem so grob heterogenen System ermitteln lassen. Eine solche Untersuchung wird demnächst hier in Angriff genommen werden. Diese Versuche, ebenso wie die Indikatorversuche Georg Varga's sind daher nur als vorläufiger erster Schritt in ein noch unbekanntes Gebiet anzusehen und keineswegs von Georg Varga oder mir zu Schlüssen verwendet worden, ebensowenig wie die Leitfähigkeitswerte der Tabelle II, von denen Wolfgang Pauli derartiges irrtümlich angenommen hat.

<sup>3)</sup> Glixelli, der die elektrische Wanderung der reinen suspendierten Zinnsäure eingehender geprüft hat, kommt zu der Annahme, daß die Zinnsäureteilchen ihre schwach negative elektrische Ladung dem Abdissoziieren von Wasserstoffionen verdanken. (Vgl. Glixelli, Koll.-Zeitschr. 13, 197 [1913]). Diese müßten aber unter dem Einflusse der elektrischen Anziehung der negativen Teilchen — wenn auch frei beweglich — in der Nähe der Teilchenoberfläche verbleiben, so den äußeren Teil der hypothetischen elektrischen Doppelschicht bildend.

Die Tabelle II enthält hauptsächlich die Versuche mit ungekochten Zinnsäuresuspensionen, während die für die Rechnung herangezogenen Werte den Tabellen IV, V und VI, resp. den entsprechenden Kurven, entnommen sind. Auch bedeutet  $K_i$  in den Tabellen IV und V die Leitfähigkeit des Ultrafiltrats und nicht die der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit<sup>4)</sup>.

Ich glaube damit, die wichtigsten Einwände gegen Georg Varga's Arbeit beseitigt zu haben; von einem katastrophalen Fehler in den Leitfähigkeitsmessungen kann natürlich keine Rede sein. Zur Beurteilung der Arbeit selbst möchte ich noch mitteilen, daß darin der Versuch gemacht wurde, einen neuen Einblick in noch ganz unbekannte Verhältnisse bei der kolloiden Zinnsäure zu gewinnen, die aber voraussichtlich allgemeinere Bedeutung gewinnen werden. In solchen Fällen handelt es sich mehr darum, die Größenordnung der gesuchten Werte kennen zu lernen, als dieselben genau festzustellen, wie denn auch vereinfachende Annahmen erforderlich waren, um die Grundlage für die Rechnung zu finden. Ich betrachte daher diesen Gegenstand keineswegs als abgeschlossen sondern als eben erst eröffnet und beabsichtige auf Grund eines ausgedehnteren Materials darauf zurückzukommen. Das Problem ist gestellt, und das Verdienst, seine erste experimentelle Bearbeitung übernommen zu haben, gebührt Georg Varga.

Ein Anlaß für mich persönlich, gegen die Untersuchung von Wolfgang Pauli und Matula scharf Stellung zu nehmen<sup>5)</sup>, lag gerade im Anschluß an die Arbeit Georg Varga's nicht vor, dies um so weniger, als ich mich in der zweiten Auflage S. 275 meines Lehrbuches der Kolloidchemie über diesen Gegenstand schon geäußert hatte.

Neben einigen kurzen Hinweisen auf Unterschiede in unserer Auffassung findet sich auch das Urteil: „Die Resultate von Pauli und Matula enthalten eine wertvolle Stütze für den Satz, daß die elektrisch geladenen Ultra-

<sup>4)</sup> Das ist aus den Ausführungen S. 21 und 22 der Georg Varga'schen Arbeit, insbesondere aus Fig. 5 zu entnehmen. Freilich wäre es besser gewesen, für die Leitfähigkeit der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit eine andere Bezeichnung einzuführen. Wenn es mir vergönnt gewesen wäre, mit meinem Schüler die Arbeit nochmals durchzusprechen, so wären derartige mißverständliche Stellen wohl beseitigt worden.

<sup>5)</sup> Wenn ich das beabsichtigt hätte, würde ich mich bei meinen Ausführungen auf ganz andere Grundlagen gestützt haben.

mikronen der kolloiden Oxyde sich in vieler Hinsicht ganz wie große Komplexionen verhalten“.

Ich nehme an, daß Wolfgang Pauli, nach Kenntnisnahme dieser aufklärenden Ausführungen

von seiner scharfen Opposition gegen den Inhalt der Georg Varga'schen Arbeit abkommen wird.

Göttingen, 15. Dezember 1919.

Institut für anorganische Chemie.

## Ueber die Rolle der Wertigkeit bei der Elektrolytkoagulation besonders der Suspensoide.

(Schluß.)

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

14. Auch das in Abschnitt 9 bereits erwähnte Paradoxon im Sinne der Adsorptionstheorie, daß mehrwertige Ionen schwächer adsorbiert werden als solche von geringerer Wertigkeit, findet sich in entsprechender Form bei Betrachtung der Fällungswerte wieder. Schon oben, Abschnitt 11, wurde darauf hingewiesen, daß die einzelnen Wertigkeitsklassen sich überschneiden. Beispiele solcher Ueberschneidungen sind folgende:

Beim  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Sol fallen nach Linder und Picton eine ganze Reihe zweiwertiger anorganischer Salze in höheren Konzentrationen als  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  und organische Kationen (nach Freundlich) wie Morphinchlorid und Neufuchsin (siehe Tabelle I). Beim  $\text{HgS}$ -Sol (Freundlich, loc. cit. 1910) fallen  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in kleineren Konzentrationen als  $\text{YCl}_3$ , und fast alle zweiwertigen Kationen in z. T. erheblich größerer Konzentration als sieben untersuchte organische Kationen. Platin-Sol (H. Freundlich, loc. cit. 1910) wird von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  bei 0,011, durch  $\frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  bei 0,013 Millimol ausgeflockt, ein Unterschied, der zwar innerhalb der Versuchsfehler liegt, andererseits aber deutlich zeigt, wie geringfügig zuweilen der Einfluß der Wertigkeit sein kann. Ähnlich wird das  $\text{MoO}_2$

$\text{H}_2\text{O}$ -Sol (loc. cit. 1915) von  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  bei 0,22, von  $\text{BaCl}_2$  bei 0,19, von  $\frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  bei 0,14, von  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  bei 0,18 getrübt. Andererseits fällt die Mehrzahl zweiwertiger Metallsalze bei etwa doppelter Konzentration, verglichen mit den Fällungswerten des einwertigen  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ . Beim  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Sol (loc. cit. 1915) sind die Fällungswerte der zweiwertigen Quecksilbersalze [ $\text{HgCl}_2$  und  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ] erheblich größer als diejenigen von  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  und Strychninnitrat. Desgleichen fällt das vierwertige  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  bei 0,0042, das dreiwertige  $\frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  dagegen schon bei 0,00056 Millimol, d. h. schon in ca. 13 Mal kleinerer Konzentration.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol (loc. cit. 1916) wird vom zweiwertigen  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bei 0,28, vom dreiwertigen  $\text{K}_3$ -Zitrat bei 0,30

gefällt. Beim Schwefelsol findet man (Odén, loc. cit.) beim dreiwertigen  $\text{AlCl}_3$  einen Fällungswert von 4,4 Millimol, während das zweiwertige  $\text{BaCl}_2$  bei 2,1,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  bei 2,2,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  bei 2,5 Millimol fallen usw.

15. Als die loseste Form der Zuordnung von Adsorbierbarkeit und Fällungsvermögen erscheint Forderung g, gemäß der beide Eigenschaften wenigstens einander symmetrisch verlaufen sollen. Stärker adsorbierbare Elektrolyte sollen stärker fallen als schwächer adsorbierbare.

Aber selbst dieser nur halbquantitative Parallelismus ist keineswegs immer vorhanden.

So fällt nach H. Freundlich (loc. cit. 1913) das  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  Quecksilbersulfidsol schon bei 0,082 Millimol, während die zweiwertigen Salze  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  bei 0,15,  $\text{CuSO}_4$  bei 0,26,  $\text{BaBr}_2$  erst bei 0,51 Millimol fallen. Trotzdem verlaufen, wie in Abschnitt 9 und besonders Figur 1 gezeigt wurde, die Adsorptionskurven aller drei zweiwertigen Salze oberhalb der  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Kurve. Trotzdem also das  $\text{Ce}^{+++}$ -Ion aus äquimolarer Lösung unzweifelhaft schwächer adsorbiert wird als z. B. das stark adsorbierbare  $\text{Cu}^{++}$ -Ion, fällt es bei wesentlich kleinerer Konzentration.

Auch bei organischen Ionen finden sich solche Divergenzen. Neufuchsin, Strychnin und Morphin fallen  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Sol fast gleich stark (0,30, 0,36, 0,39 Millimol; Freundlich, loc. cit. 1910). Trotzdem zeigen sie, wie aus Figur 2a hervorgeht, eine weitgehend verschiedene Adsorbierbarkeit. Umgekehrt werden Anilinchlorid und p-Chloranilinchlorid, wie ebenfalls Figur 2a zeigt, praktisch gleich stark adsorbiert. Trotzdem fällt Anilinchlorid erst bei der doppelten Konzentration des p-Chloranilinchlorids (4,1 zu 2,2, bei einem anderen Sol 2,53 zu 1,08; H. Freundlich, loc. cit. 1910). Bei den besonders genauen Messungen von J. Gann am  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol sind die Fällungswerte von  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  fast gleich, nämlich 0,10 und 0,08; man vergleiche aber damit die enorm ver-