

in den Resultaten der beiden Vulkanisationsverfahren konstatiert werden, was übrigens nur eine Bestätigung der im technischen Betrieb gemachten Erfahrungen darstellt und zeigt, wie so Fehler haben entstehen können in Untersuchungsarbeiten, bei denen diese Unterschiede nicht berücksichtigt — ihnen deshalb auch nicht vorgebeugt — wurden. Die hier erhaltenen Kurven sind absolut frei von jeglichen Knickpunkten, und wenn die Vulkanisation weit genug geführt wird, so wird ein Punkt erreicht, wo die Werte für den Gesamtschwefel und den gebundenen Schwefel identisch sind. Wir haben uns bereits anderweitig mit der Bedeutung dieses Punktes befaßt.

Wir sind also wohl zu der Schlußfolgerung berechtigt, daß, soweit Parakautschuk in Frage kommt und soweit wir innerhalb der Grenzen unserer Versuche bestimmen konnten, intensives Kneten oder sogenannte „Depolymerisation“ des Kautschuks dessen chemische Affinität für Schwefel nicht im geringsten beeinflußt. Wir glauben überdies, daß das chemische Resultat der Vulkanisation überhaupt nicht be-

einflußt wird durch mechanisches Ueberarbeiten. Der Vulkanisationskoeffizient ist in allen Fällen der gleiche, während die physikalischen Eigenschaften sich innerhalb weiter Grenzen verändern können, was in der Tat auch geschieht. Wenn also von einer viel gekneteten Mischung ein vulkanisiertes Produkt erhalten werden soll, das 2,5 Proz. gebundenen Schwefel enthält, so ist dazu nicht mehr Schwefel erforderlich, als wenn das gleiche Resultat bei Verwendung einer wenig gekneteten Mischung gewünscht wird. Um jedoch im ersten wie im zweiten Falle die gleichen physikalischen Eigenschaften zu erhalten, ist ein größerer Vulkanisationskoeffizient nötig. Wir glauben auch in der Tat, daß das in der Praxis gebräuchliche Bestreben, die Vulkanisation von physikalisch minderwertigen Kautschuken so weit zu führen, daß die höchsten physikalischen Eigenschaften der Kautschukmischung erreicht werden, die Neigung solcher Mischungen zur Zersetzung — auch wo in anderer wesentlicher Hinsicht die Mischung richtig gewählt worden ist — zu erklären vermag.

Die Existenz und wahrscheinliche Dicke von Adsorptionshüllen auf Suspensoid-Teilchen.

Von Emil Hatschek (London).

(Eingegangen 30. November 1912)

Die beiden Annahmen, welche bei der ultramikroskopischen Bestimmung von Teilchengrößen gemacht werden, sind bekanntlich: 1. daß die Dichte der dispersen Phase dieselbe ist, wie die der Substanz in größeren Massen, und 2. daß die Teilchen eine einfache Form, z. B. die einer Kugel, haben. Die zweite Annahme läßt sich etwas allgemeiner so ausdrücken, daß Teilchen von verschiedener Masse doch geometrisch ähnliche Form besitzen.

Eine Diskussion der ersten Annahme ist für die im folgenden anzustellenden Betrachtungen von keinem Interesse. Was die zweite betrifft, so ist ein direkter Beweis der Richtigkeit oder Unrichtigkeit natürlich ausgeschlossen. Die Untersuchung mikroskopischer Reaktionsprodukte — im Gegensatz zu submikroskopischen — lehrt jedoch, daß bei verschiedener Größe die Teilchen des Niederschlages auch wesentlich verschiedene Form besitzen können, wenn dieselben kristallographisch auch nahe verwandt sind. Es sei hier nur auf einige ganz bekannte und viel benutzte mikrochemische

Reaktionen verwiesen, wie die Bildung von Jodoform oder Kieselfluorbarium, bei welchen höchst mannigfaltige Formen in ein und demselben Präparate zu finden sind. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß eine ebensolche Verschiedenheit im submikroskopischen Gebiete auftritt, und daß a priori eine genaue geometrische Aehnlichkeit bei verschiedenen Dispersitätsgraden nicht vorausgesetzt werden darf.

In der ersten Annahme steckt implizite die Voraussetzung, daß bei gleichem Gewichte an disperser Phase das Gesamtvolumen von letzterer auch das gleiche bleibt. Vom rein stöchiometrischen Standpunkte ist dies selbstverständlich, ebenso ist es richtig, oder, genauer gesprochen, unwesentlich, wenn man nur das ruhende System in Betrachtung zieht. Zieht man dagegen Bewegungsvorgänge, wie sie z. B. bei der Kataphorese oder bei der Scherung des Systems erscheinen, in Betracht, so erweist sich die Annahme eines konstanten, d. i. vom Dispersitätsgrade unabhängigen, Volumens ebenfalls als unzulänglich. Es wird

nämlich allgemein angenommen, daß die Teilchen von Adsorptionshüllen umgeben sind, welche sich mit denselben verschieben. Wo. Ostwald¹⁾ weist mehrfach auf die Existenz solcher Hüllen hin; ebenso nimmt H. Freundlich²⁾ an, daß die elektrische Doppelschicht nicht an der Grenzfläche: Teilchensubstanz—Flüssigkeit, sondern an einer Grenzfläche zwischen: dem Teilchen anhaftender Flüssigkeit—bewegter Flüssigkeit liegt. Das Vorhandensein einer sich mit dem Teilchen verschiebenden Schichte hat jedoch unmittelbar zur Folge, daß die bei kinetischen Vorgängen zur Geltung kommende Teilchengröße nicht mehr vom Dispersitätsgrade unabhängig ist; zu dem in jedem Teilchen enthaltenen Bruchteile des Volumens an disperser Phase kommt noch das Volumen der Hülle dazu, welches mit wachsender Oberfläche, mit anderen Worten bei steigender Dispersität anwächst.

Rechnerisch läßt sich der Einfluß dieses Faktors sehr leicht zeigen, wenn wir vorerst annehmen, daß die Dicke der Adsorptionshülle für ein gegebenes System bei allen Dispersitätsgraden konstant ist. Nennen wir

- V das wirkliche Volumen an disperser Phase,
- r den Radius des Kerns aus disperser Phase im Teilchen,
- t die Dicke der Adsorptionshülle,
- V' das wirksame Volumen an disperser Phase, d. i. das wirkliche Volum plus dem Gesamtvolum an Adsorptionshüllen,
- n die Teilchenzahl beim Radius r und Volum V,

so erhalten wir den folgenden Ausdruck für V':

$$V' = n \frac{4\pi}{3} (r + t)^3 \quad (1)$$

Da t jedenfalls eine sehr kleine Größe ist, so können wir die höheren Potenzen von t vernachlässigen und den Ausdruck für V' einfach so schreiben:

$$V' = n \frac{4\pi}{3} (r^3 + 3r^2t) \quad (2)$$

Bedenken wir nun, daß das wirkliche Volum an disperser Phase durch den folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$V = n \frac{4\pi}{3} r^3 \quad (3)$$

so erhalten wir, indem wir (2) durch (3) dividieren:

$$\frac{V'}{V} = \left(1 + \frac{3t}{r}\right) \quad (4)$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite wächst bei abnehmendem r, das ist bei zunehmender Dispersität und kann jeden beliebigen Wert annehmen. Als ein ganz willkürliches Beispiel wählen wir $t = 1$ und $r = 100$ (z. B. $\mu\mu$) und erhalten:

$$\frac{V'}{V} = \left(1 + \frac{3}{100}\right) = 1,03 \quad (5)$$

Das wirksame Volumen ist also um 3 Proz. größer als das aus dem Gewicht berechnete Volum an disperser Phase. Halten wir t gleich und verringern den Radius r auf 10, so ergibt sich:

$$\frac{V'}{V} = \left(1 + \frac{3}{10}\right) = 1,30 \quad (6)$$

d. h. durch Verminderung des Radius hat das wirksame Gesamtvolumen von 1,03 auf 1,30 zugenommen.

Um die ganze eben entwickelte Anschauung zu prüfen und vielleicht in günstigen Fällen Werte für t zu erhalten, müssen wir offenbar von irgendeiner Eigenschaft des dispersen Systems ausgehen, die von dem wirksamen Volumen an disperser Phase abhängig ist. Eine solche Eigenschaft ist die innere Reibung, die von diesem Volumen und von der geometrischen Form der Teilchen bestimmt wird. Da eine mathematische Behandlung von nichtsphärischen Teilchen überhaupt unmöglich ist, so ist ein System zu wählen, in welchem sphärische Form wenigstens hochgradig wahrscheinlich ist, worauf später zurückgekommen werden wird. Für die innere Reibung eines Systems von Kugeln, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind, haben A. Einstein³⁾ und ich⁴⁾ auf gänzlich verschiedenen Wegen Formeln abgeleitet, die funktionell genau übereinstimmen und sich nur durch eine Konstante unterscheiden. Nennt man

η Viskositätskoeffizient der geschlossenen Phase,

η' Viskositätskoeffizient des Systems,

f das Verhältnis: $\frac{\text{Volum an disperser Phase}}{\text{Gesamtvolum}}$

so lautet die Formel:

$$\eta' = \eta(1 + Kf) \quad (7)$$

¹⁾ Wo. Ostwald, *Grundriß*, 3. Aufl. (Dresden 1912), 216 u. f.

²⁾ H. Freundlich, *Kapillarchemie* (Leipzig 1909), 245.

³⁾ A. Einstein, *Ann. d. Phys.* 19, 289 (1906).

⁴⁾ E. Hatschek, *Koll.-Zeitschr.* 7, 301 (1910).

Die Konstante K ist nach A. Einstein's neuesten Angaben 2,5, nach meiner Berechnung 4,5. Beide Formeln sind mit Benutzung der Stokes'schen Formel abgeleitet und gelten daher zwischen den Gültigkeitsgrenzen der letzteren.

Wie ersichtlich, enthalten sie den Teilchenradius überhaupt nicht, d. h. der Zuwachs an innerer Reibung ist unabhängig vom Dispersitätsgrad und linear proportional dem Gesamtvolumen an disperser Phase. A. Einstein's Formel wurde von M. Bancelin⁵⁾ an (nach J. Perrin's Methode hergestellten) Suspensionen von Gummiguttkügelchen verschiedener Größe geprüft; bis zu 3 Proz. Gehalt fand dieser Beobachter Unabhängigkeit vom Radius sowie lineares Anwachsen mit dem Gehalt, wobei der Wert der Konstante sich als 2,9 (statt 2,5) ergab. Meine Formel wurde von Wm. Harrison⁶⁾ an Suspensionen von gequollenen Stärkekörnern verschiedenen Ursprungs und sehr verschiedener Größe geprüft; hierbei ergab sich in allen Fällen linearer Zuwachs bis zu 30 Proz. Gehalt, mit einer Konstanten 4,75 statt 4,5.

Auf die Abweichungen im Werte der Konstanten ist wenig Gewicht zu legen, da diese durch eine sehr geringe Abweichung von der genau sphärischen Form, rauhe Oberfläche usw. weitgehend beeinflusst werden muß. Dagegen ist die Unabhängigkeit vom Dispersitätsgrade wichtig, und es ist, vom rein theoretischen Standpunkte, nicht einzusehen, warum die Formel in dieser Hinsicht bei irgendeiner oberen Grenze versagen sollte.

Tatsächlich zeigt sich jedoch bei an höher dispersen Systemen angestellten Messungen eine Abweichung: die innere Reibung nimmt mit dem Gehalt an disperser Phase rascher als linear zu und ist auch bei gleichem Gehalte bei höherem Dispersitätsgrade merklich höher als bei niedrigerem. Erstere Erscheinung kann ich vorläufig nur durch Störungen im Kapillarviskosimeter — in welchem diese Untersuchungen ausnahmslos ausgeführt wurden — erklären und hoffe, diesen Punkt durch Messungen nach einer einwandfreien Methode aufzuklären. Für die zweite Anomalie bieten dagegen die weiter oben entwickelten Betrachtungen eine ausreichende Erklärung. Es kann sich nämlich bei höherer Dispersität die Form der Teilchen ändern, wobei K wächst, oder aber

das wirksame Gesamtvolumen, im Sinne der obigen Auseinandersetzung, kann bei steigendem Dispersitätsgrade wachsen, d. h. größer sein, als das aus Gewicht und Dichte der dispersen Phase berechnete.

Unter den in der letzten Zeit angestellten Messungen der inneren Reibung von Solen sind hauptsächlich die von H. W. Woudstra⁷⁾ an verschiedenen Solen und die von Sven Odén⁸⁾ an Schwefelsolen zu nennen. Für den vorliegenden Zweck sind die letzteren bedeutend wertvoller, da erstens die Form der Schwefelteilchen sehr wahrscheinlich sphärisch ist und zweitens die Sole verschiedener Dispersität durch einwandfreie Methoden hergestellt wurden, während H. W. Woudstra den Dispersitätsgrad durch Elektrolytzusätze usw. in nicht sehr bestimmter Weise variiert. Sven Odén gibt nun (l. c. S. 730) zwei Kurven, die die Abhängigkeit der inneren Reibung von dem Gewichtsgehalt an Schwefel — bis zu 40 Proz. — für ein submikroskopisches Sol A mit Teilchen von zirka 100 $\mu\mu$ und ein amikroskopisches B mit Teilchen von zirka 10 $\mu\mu$ Durchmesser darstellen. Nimmt man die Dichte des Schwefels, rund gleich 2 und reduziert die Gewichts- auf Volumprocente, so ergeben sich die folgenden Zuwachswerte an Viskosität (Wasser = 1) für die beiden Sole:

Volumprocente disp. Phase	Viskositätszuwachs		Verhältnis B : A
	A	B	
5	0,20	0,30	1,50
10	0,50	0,72	1,44
15	1,00	1,38	1,38
20	1,75	2,63	1,50

Für das weniger disperse Sol stimmt der Zuwachs anfangs sehr gut mit meiner Formel, d. h. der Prozentzuwachs an Viskosität ist nahezu genau 4,5 mal der Zuwachs an disperser Phase. Das hochdisperse Sol dagegen zeigt durchgehend eine höhere Reibung, und zwar ist das Verhältnis B : A bei verschiedenem Gehalt ziemlich konstant, im Durchschnitte rund 1,45.

Nehmen wir nun die Richtigkeit der Viskositätsformel, und somit die Unabhängigkeit vom Dispersitätsgrade und das lineare Anwachsen mit dem Volumen an disperser Phase, als zugegeben an, so erklärt sich die höhere Reibung des hochdispersen Systems, sowie die annähernde Konstanz des Verhältnisses zwischen der Reibung des hochdispersen und der des

⁵⁾ M. Bancelin, Koll.-Zeitschr. 9, 154 (1911).

⁶⁾ W. Harrison, Jl. Sty. Dyers and Colourists 27 (April 1911).

⁷⁾ H. W. Woudstra, Gedenkboek an J. M. v. Bemmelen (Helder und Dresden 1910), 36; Koll.-Zeitschr. 8, 73 (1911).

⁸⁾ Sven Odén, Zeitschr. f. phys. Chem. 80, 709, (1912).

submikroskopischen Sols in einfachster Weise. Das wirksame Volumen des ersteren ist eben, im Einklange mit den vorstehenden Ausführungen, durch die Adsorptionshüllen vergrößert. Das Verhältnis der wirksamen Volumina ist selbstverständlich gleich dem Verhältnisse der beobachteten Reibungen, und wir können somit aus den Daten die Dicke der Adsorptionshüllen berechnen. Nennen wir wirksames Volum und Teilchenradius der beiden Sole, resp. V und r und V' und r' , so ergibt sich die folgende Beziehung

$$\frac{V'}{V} = \frac{\left(1 + \frac{3t}{r'}\right)}{\left(1 + \frac{3t}{r}\right)} \quad (8)$$

wo t die — bei beiden Solen gleiche — Dicke der Hülle ist.

Die Werte im vorliegenden Falle sind:

$$\frac{V'}{V} = 1,45, \quad r' = 5 \mu\mu, \quad r = 50 \mu\mu$$

und durch Einsetzen derselben in die Gleichung (8) ergibt sich

$$1,45 = \frac{(1 + 0,6 t)}{(1 + 0,06 t)} \quad (9)$$

Hieraus berechnet sich die Dicke der Adsorptionshülle

$$t = 0,87 \mu\mu.$$

Dieser Wert hat an sich nichts Ueberraschendes oder Unwahrscheinliches. Der schätzungsweise bestimmte Durchmesser der amikroskopischen Teilchen ist 10, während der wirksame Durchmesser 11,74 $\mu\mu$ ist. Das Schwefelvolumen verhält sich zum wirksamen Volumen wie 1000 : 1618, das heißt, das Gesamtvolumen an Hüllen beträgt bei dem amikroskopischen Sol rund 62 Proz. des Schwefelvolumens. Es ist wohl ziemlich naheliegend, sich zu fragen, woraus diese Hülle eigentlich besteht, und eine weitere Angabe in der bereits zitierten Arbeit von Sven Odén (S. 735) wirft auch auf dieses Problem einiges Licht. Der einschlägige Passus lautet: „Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, daß die Schwefelteilchen auch in großen Konzentrationen die Oberflächenspannung des Dispersionsmittels (Wasser) in keiner Weise beeinflussen, weder bei amikroskopischen noch bei submikroskopischen Solen. Auffallend ist ferner, daß der Salzgehalt (NaCl), der bei dem 45 prozentigen Sol 3,3 Proz. ausmachte, keine Steigerung der Oberflächenspannung hervorruft. Diese Salzkonzentration würde, wenn reines Wasser vorläge, eine Stei-

gerung von ungefähr 7 Proz. hervorrufen. Da sich bei den größeren Konzentrationen keine Steigerung der s -Werte bemerken läßt, dürfte daraus hervorgehen, daß das Salz größtenteils an die Schwefelteilchen gebunden ist. Dies steht im Einklang mit dem Verhalten des Sols bei Abkühlung bis zur Koagulation, wobei von dem Koagulum stets Salz gebunden wird; im vorliegenden Fall kann die ‚freie‘ Salzkonzentration bei dem Sol mit 45 g Schwefel auf nur 0,8 Proz. geschätzt werden.“

Es ist also jedenfalls Natriumchlorid adsorbiert, obgleich dieses Salz die Oberflächenspannung erhöht. Nach Sven Odén's Schätzung kann man höchstens 0,8 Proz. NaCl als frei gelöst ansehen, daher der Rest 2,5 Proz. als adsorbiert anzusehen ist. Es kommen somit auf 45 Gewichtsprocente Schwefel 2,5 Gewichtsprocente Natriumchlorid, und dasselbe Verhältnis gilt, da die Dichten zufällig nahezu gleich sind, auch von den Volumina. Das adsorbierte Natriumchlorid stellt somit 5,5 Proz. vom Schwefelvolum dar, während die Adsorptionshülle rund 62 Proz. desselben ausmacht. Man kommt so schließlich zu dem Resultate, daß die letzteren wahrscheinlich eine Lösung von 5,5 Teilen Natriumchlorid in 62 Teilen Wasser, also eine ungefähr neunprozentige Lösung sind.

Auf die eben angestellte Berechnung ist allerdings nur insofern Wert zu legen, als das Resultat in keiner Weise unmöglich scheint. Es ist, wie erwähnt, schwer zu verstehen, daß Natriumchlorid überhaupt adsorbiert wird, da es die Oberflächenspannung erhöht, doch sind solche Fälle schon beschrieben, z. B. bei Rohrzucker⁹⁾. Es ist die Möglichkeit vorhanden, daß das Salz wohl die Oberflächenspannung gegen Wasserdampf erhöht, aber die Grenzflächenspannung gegen die feste Phase erniedrigt (siehe das Verhalten von Rohrzuckerlösung gegen Quecksilber, l. c.).

Das Vorhandensein einer derartigen Hülle, deren Gesamtvolum im Sole von gegebenem Gewichtsgehalt an disperser Phase bei steigendem Dispersitätsgrade zunimmt, und in welcher eine gewisse Ionenkonzentration erreicht werden muß, um Entladung des Systems zu bewirken, steht auch in befriedigendem Einklang mit den Befunden von The Svedberg und Sven Odén¹⁰⁾ an eben diesen Schwefelsolen. Die-

⁹⁾ G. Wiegner und F. Burmeister, Die Adsorption der Zucker in wässriger Lösung, Koll.-Zeitschr. 8, 126 (1911).

¹⁰⁾ Sven Odén, Koll.-Zeitschr. 8, 186 (1911).

selben werden bei wachsender Dispersität stabiler, d. h. sie brauchen größere Elektrolytmengen zur Koagulation, worauf die zitierten Forscher ihre Methode zur Herstellung von Solen mit gleichförmiger Korngröße basieren.

Die a priori nicht zu beantwortende Frage, ob die Hüllen bei verschiedenen Dispersitätsgraden eine konstante Dicke haben, läßt sich natürlich auf Grund von nur zwei Serien von Messungen nicht lösen, doch wäre dies mit Hilfe wenigstens einer weiteren Reihe von Viskositätsbestimmungen an einem dritten Sol mit anderer Teilchengröße, als die beiden unter-

suchten, möglich. Es scheint mir auch tunlich, die hier dargelegten Betrachtungen auf das molekular-disperse Gebiet in der von Wo. Ostwald¹¹⁾ angeregten Weise auszudehnen, wenn auch der Begriff von Hüllen in diesem Gebiete gewisse Schwierigkeiten mit sich bringt, über deren Realität aber wohl nur die mathematische Untersuchung der experimentellen Daten in der hier dargelegten Weise entscheiden kann.

¹¹⁾ Wo. Ostwald, Bemerkungen zur Frage nach der Natur der Solvate usw. 9, 189 (1911).

Die Zusammensetzung der dispersen Phase von Emulsoiden.

Von Emil Hatschek (London).

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich aus Betrachtungen über die notwendige Struktur eines Systems von zwei flüssigen Phasen, in welchem das Volumen der dispersen Phase größer ist, als das der geschlossenen, den folgenden Ausdruck für die innere Reibung eines derartigen Systems oberhalb einer gewissen kritischen Schergeschwindigkeit abgeleitet:

$$\eta' = \eta \frac{\sqrt[3]{A}}{\sqrt[3]{A} - 1} \quad (1)$$

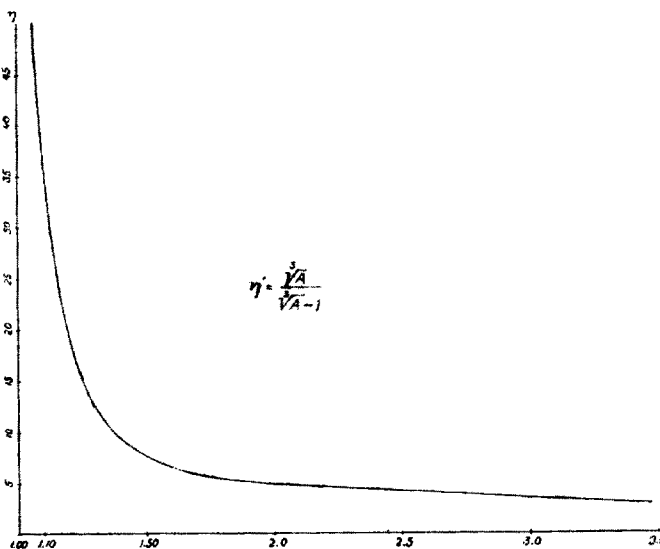
worin die Zeichen die folgende Bedeutung haben:

η' innerer Reibungskoeffizient des Systems
 η „ „ der geschlossenen Phase

A das Verhältnis: $\frac{\text{Gesamtvol. des Systems}}{\text{Vol. der dispersen Phase}}$

Wie ersichtlich, enthält der Ausdruck weder den Reibungskoeffizienten der dispersen Phase, noch die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen. Dies gilt nur oberhalb der erwähnten kritischen Geschwindigkeit; bezüglich der Schlüsse, welche zu diesem Resultate führen, sei auf die zitierte Arbeit verwiesen. Es liegen zwingende Gründe zu der Annahme vor, daß die kritische Schergeschwindigkeit bei den üblichen Meßmethoden immer weit überschritten wird. Es ist ferner leicht einzusehen, daß der Wert von η' mit dem Anwachsen von A, d. i. mit dem Gehalt an disperser Phase, sehr rasch anwächst, und sich asymptotisch dem Werte ∞ für $A=1$ nähert. Die Kurve, welche die obige

Funktion darstellt, ist in Fig. 1, mit A als Abszissen und η' als Ordinaten, dargestellt. Die Ähnlichkeit mit den bekannten Konzentrations-Reibungskurven für konzentriertere Emulsioide ist augenfällig.



Was nun die Anwendung der Formel betrifft, so ist es nicht möglich, aus derselben den Reibungskoeffizienten eines Emulsoids zu berechnen, da wir über das Volumen der dispersen Phase nichts wissen. Dasselbe ist jedenfalls eine Funktion der gelösten Menge, der Temperatur und wahrscheinlich zweier Konstanten, die die Natur der dispersen und der geschlossenen Phase zum Ausdrucke bringen. Es scheint dagegen möglich, bei bekannter

¹⁾ E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 8, 34 (1911).