

sucht. Die Darstellung der Sole erfolgte analog. Die Zersetzung scheint beim Lithiumsalz in wesentlich kürzerer Zeit zu erfolgen; es wurden bereits nach fünf Stunden 87 Proz. der Theorie Kaliumsulfat im Dialysat gefunden. — Am meisten interessiert an diesen Solen die Stabilität. Auch sie wurden im Einschenkel-Flockungsmesser untersucht. Die Fig. 3 und 4 zeigen die Kurven. Um einen Vergleich zwischen den einzelnen Solen zu erleichtern, wurden die gemessenen Werte so aufgetragen, daß die Ordinate die Dichteänderung durch die Sedimentation, die Abszisse die Zeit angeben. Auf diese Weise erhält man ähnlich wie bei den Messungen mit dem Zweischenkel-Flockungsmesser Stabilitätsflächen. Die Grenzlinien dieser sind nun in Fig. 5 für die drei Sole aus Natrium-, Kalium- und Lithiumstibiothiosulfat zusammengestellt. Aus dieser Figur ersieht man, daß das Sol aus Lithiumsalz das weitaus stabilste ist. Dann folgt das aus Kaliumsalz hergestellte; am instabilsten ist das aus Natriumsalz bereitete. Dieser Befund stimmt ausgezeichnet überein mit den Flockungswerten, die H. Schulze⁷⁾ für die Chloride der drei Alkalimetalle gefunden hat. Nach ihm wird ein Liter Arsentrisulfidol ausgeflockt durch 80,6 Millimol NaCl, 97,9 KCl und 185,4 LiCl. Demnach scheint die Instabilität der beschriebenen Sole

⁷⁾ H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 431 (1882).

doch von Spuren bei der Dialyse zurückbleibenden Elektrolytes herzurühren.

Weiterhin wird von v. Szilágyi⁸⁾ eine Reihe von Salzen beschrieben, die er Alkaliarsenothiosulfate nennt. Sie werden in analoger Weise wie die Stibiothiosulfate hergestellt. In ihrem Verhalten ähneln sie diesen sehr, nur sind sie wesentlich leichter zersetzlich. Schon während des Lösens färbt sich das Kaliumarsenothiosulfat gelb. Auch durch Auflösen im Dialysator selbst konnte kein Sol erhalten werden.

5. Zusammenfassung.

Durch Hydrolyse der von v. Szilágyi beschriebenen Alkalstibiothiosulfate erhält man neben dem Alkalisulfat und Schwefeldioxyd Antimonpentasulfid und Schwefel. Wenn man diese Hydrolyse in einem Dialysator vornimmt, gelangt man zu ziemlich stabilen Solen. Die Reihenfolge der Stabilität, die bei dem aus dem Natriumsalz hergestellten Sol am größten ist, entspricht der Reihenfolge der Flockungswerte der Alkalisalze nach H. Schulze. Die analoge Hydrolyse der Alkaliarsenothiosulfate führte infolge der zu großen Zersetzlichkeit der Salze bisher nicht zu Sulfidolen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

⁸⁾ J. v. Szilágyi, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 113, 75 (1920).

Bemerkungen über das Verdrängungsgesetz.

Von H. Lachs (Warschau) und L. Michaelis (Berlin).

(Eingegangen am 11. August 1922.)

In der Arbeit „Ueber Adsorption der Neutralsalze“¹⁾ hatten wir nachgewiesen, daß das fast gleichzeitig von Michaelis und Rona und von Freundlich und Masius aufgestellte „Verdrängungsgesetz“ der Adsorption einer bestimmten wesentlichen Ergänzung bedarf. Wir konnten nämlich zeigen, daß die adsorbierbaren Stoffe sich in zwei Gruppen einteilen lassen, erstens die adsorbierbaren Stoffe vom Charakter der Nichtelektrolyte — dies sind überwiegend oberflächenaktive Stoffe — und zweitens die Elektrolyte. Oberflächenaktive Stoffe von sehr schwachem Elektrolytcharakter, wie Phenol schließen sich im wesentlichen der Gruppe der Nichtelektrolyte an. Beide Gruppen

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 9, 275 (1911).

von Substanzen werden von Kohle adsorbiert. Das Verdrängungsgesetz gilt nun einerseits, wie wir feststellten, für ein Gemisch aus zwei oberflächenaktiven Stoffen, andererseits für ein Gemisch aus zwei Elektrolyten, bzw. aus zwei gleichsinnigen Ionen als Bestandteil zweier Elektrolyten. Dagegen wiesen wir nach, daß ein Stoff der einen Gruppe in Mischung mit einem Stoff der anderen Gruppe bei der Berührung mit Kohle nicht dem Verdrängungsgesetz folgt, sondern daß Stoffe verschiedener Typen in bezug auf ihre Adsorbierbarkeit in verdünnten Lösungen ganz unabhängig voneinander sind. Um nur ein Beispiel zu erwähnen, wird die Adsorption des Azetons durch Zusatz von NaCl in keiner Weise beeinflusst, und umgekehrt

ebenso. Ein solches Verhalten darf im allgemeinen natürlich nur dann erwartet werden, wenn das eine und das andere Adsorptiv einzeln genommen, sowie im Gemisch, die Ladung des Adsorbens oder seine sonstigen physikalisch-chemischen Eigenschaften nicht, bzw. in gleichem Sinne ändert.

In einer späteren Arbeit von Michaelis und Rona²⁾ wurde ein Beispiel dafür angeführt, daß in ziemlich konzentrierten Lösungen eine gegenseitige Verdrängung zwischen Stoffen der verschiedenen Typen eintreten kann, wobei es sich allerdings um ganz winzige Effekte handelt. Diese Angabe hat Anlaß gegeben, daß in der Literatur die Gültigkeit des von uns aufgestellten Unabhängigkeitsprinzips bei der Adsorption von Elektrolyten und Nichteurolyten durch Kohle als nicht allgemein gültig bezeichnet wurde.

Hierzu möchten wir bemerken, daß es sich in den erwähnten Versuchen von Michaelis und Rona erstens um sehr kleine Abweichungen von unserer Regel handelt, und zweitens, daß selbst diese kleinen Abweichungen nur in Lösungen hoher Konzentration beobachtet wurden, bei denen nicht durchblickbare Unregelmäßigkeiten und Nebenerscheinungen schon auftreten können, und daß abgesehen von derartigen Fällen in der Literatur keine Ausnahmen von unserer Regel beschrieben worden sind. Wir möchten also deshalb, um die Erforschung dieser Frage

²⁾ L. Michaelis u. P. Rona, *Biochem. Zeitschr.* 94, 240 (1919); ebenda 252.

zu fördern, darauf hinweisen, daß in dem bisherigen Versuchsmaterial kein Fall bekannt ist, der das von uns beschriebene Unabhängigkeitsprinzip ernstlich in Frage stellt. Ferner sind wir der Meinung, daß die kritische Berücksichtigung dieser Regel auch viel einheitlicher das große Gebiet der Adsorption in Lösungen umfassen läßt.

Zu dieser Mitteilung veranlaßt uns unmittelbar eine Angabe in der neuen Auflage der Kapillarchemie von Freundlich³⁾, daß unsere Regel sich nicht allgemein bestätigt habe. Herr Freundlich hat aber selbst in einer mündlichen Rücksprache uns jetzt darin zugestimmt, daß er die Möglichkeit einer Verdrängung von Elektrolyten durch Nichteurolyte zu einseitig betont hat. Auch aus den Versuchen von Kruyt und van Duin⁴⁾ folgt nur, daß im Gemisch von Phenol mit Elektrolyten eine sehr geringe Verdrängung vorkommen kann, die möglicherweise auf sekundäre Einflüsse, etwa den sauren Charakter des Phenols, zurückzuführen ist und ihrer Größenordnung nach weit zurücksteht hinter der typischen Verdrängung zwischen zwei Stoffen der gleichen Kategorie.

Unsere Angabe, daß die adsorbierbaren Stoffe sich auf Grund ihrer Verdrängungseigenschaften in zwei deutliche Gruppen einteilen lassen, bleibt demnach zu Recht bestehen.

³⁾ H. Freundlich, *Kapillarchemie*, 2. Aufl. S. 278 (1922).

⁴⁾ R. Kruyt u. van Duin, *Kolloidchem. Beih.* 5, 269 (1914).

Ueber quantitative Bestimmung von Filtrationsgeschwindigkeiten.

Von Anna Steiner (Leipzig).

(Eingegangen am 18. August 1922.)

1. Manche Eigenschaften stark hydratisierter Suspensionen und Niederschläge lassen sich durch quantitative Bestimmung ihrer Filtrationsgeschwindigkeiten untersuchen. Da Änderungen der Filtrationsgeschwindigkeit und Flockung miteinander zusammenhängen (ohne daß dies aber notwendig wäre), kann das Messen von Filtrationsgeschwindigkeiten gelegentlich auch zur quantitativen Untersuchung des Flockungsprozesses verwendet werden.

Zur quantitativen Bestimmung von Filtrationsgeschwindigkeiten kann man sich der folgenden einfachen Versuchsanordnung bedienen.

Fig. 1 stellt eine Bürette dar, an deren oberen Ende ein Kopf mit seitlichem Ansatz angebracht

ist. Der Kopf dient zur Aufnahme des konischen oder zylindrischen Trichters, welcher mit Hilfe eines dicht schließenden Gummistopfens eingesetzt wird. Der seitliche Ansatz wird mit einem Manometer verbunden. Dasselbe führt zu einem Windkessel (große leere Flasche), welcher seinerseits mit der Wasserstrahlpumpe verbunden ist. Zwischen Windkessel und Manometer befindet sich ein Schraubenquetschhahn zur Regulierung des Saugdruckes. Als Manometer eignet sich am besten ein offenes Hg-Manometer, da man damit den Druck in einem ziemlich großen Gebiet variieren kann. Bei Anwendung von kleinen Druckdifferenzen wird man vielfach mit einem Wassermanometer auskommen.