

Arten kolloider Lösungen nur die äußersten Glieder einer stetigen Erscheinungsreihe sind. Denn man kann sowohl den Grad der Indifferenz des Dispersionsmittels als auch den Grad der dispergierenden Wirkung des Dispersors mit großer Stetigkeit variieren.

Diese Stetigkeit macht es möglich, von ein und derselben Substanz, z. B. von BaSO_4 , AgJ , Au , Ag , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Si}(\text{OH})_4$ usw., etwa in Alkohol-Wasser kolloide Lösungen vom verschiedensten Stabilitätsgrad herzustellen. Variiert man z. B. bei konstanter AgJ -Konzentration und konstantem Ueberschuß von KJ die Zusammensetzung des Dispersionsmittels, indem man von reinem Wasser zu reinem Alkohol übergeht, so geht die Stabilitätsgrad-Kurve der dispersoiden Lösung durch ein Maximum. Denn die Löslichkeit des Dispersors und der homochemischen Verbindung verringert sich, wenn man sich dem reinen Alkohol nähert. Hiermit ändert sich aber auch der Gang der dynamischen (kinetischen) Prozesse, die für die Bildung und

Lebensdauer der dispersoiden Lösungen verantwortlich sind.

Ich möchte hier bemerken, daß auch die sog. „Lyophilie“ und desgleichen auch die „Emulsoidität“ als koagulierende Faktoren auftreten können. Ich meine überhaupt, daß nicht so sehr die statischen Faktoren der Lyophilie und Lyophobie für die Stabilität kolloider Lösungen eine große Rolle spielen, sondern vielmehr die „dynamische (kinetische)“ Seite¹⁸⁾ der gegenseitigen Einwirkung von disperser Phase und Dispersionsmittel. Diese dynamische Seite erscheint mir auch von großer Bedeutung für den Vorgang des „echten“ Lösens, wie von mir in meiner „dispersoidologischen Theorie der echten Lösungen“ auseinandergesetzt wurde¹⁹⁾.

Wladiwostok 1919.

¹⁸⁾ P. P. v. Weimarn, Zeitschr. f. physik. Chem. 76, 221 (1911).

¹⁹⁾ P. P. v. Weimarn, Kolloidchem. Beih. 4, 175 (1913); Koll.-Zeitschr. 12, 298 (1913).

Elektroendosmose und Ionenadsorption.

Von A. Geymunt, Dahlem-Berlin. (Eingegangen am 19. November 1920.)

(Aus dem biologischen Laboratorium des Städt. Krankenhauses am Urban, Berlin, Leiter: Prof. L. Michaelis.)

Einleitung.

Das Studium der Ionenadsorption kann von zwei Gesichtspunkten aus in Angriff genommen werden. Zunächst kann man sich der chemisch-analytischen Methode bedienen, zweitens kann man die durch Elektrolyte an Adsorbenzien hervorgebrachten Aufladungen untersuchen. Ueberlegen wir uns, was wir von den beiden Methoden zu erwarten haben. Die chemisch-analytische Methode gibt eindeutigen Aufschluß über die insgesamt in die Adsorptionsschicht übergegangene Menge an Adsorbendum. Sie ist insofern roh, als nur die groben Adsorptionen an guten Adsorbenzien, wie Kohle, quantitativ meßbar sind. Dagegen ist die Aufladungsmethode viel empfindlicher; die Adsorption weniger Ionen, welche weit hinter der Grenze der analytischen Nachweisbarkeit bleiben, geben schon meßbare Aufladungen; sie gibt aber eben nur Aufschluß gewissermaßen über den Unterschied der Adsorption der beiden Ionenarten. So ergänzen sich die beiden Methoden und das Gesamtbild, welches wir uns von der Ionenadsorption bilden, ist nur durch Kombination beider möglich.

Die Untersuchung der Aufladungen wird ermöglicht durch die sog. elektrokinetischen Erscheinungen, denen eben jene Aufladungen zugrunde liegen. Bekanntlich gehören zu dieser Gruppe die Kataphorese, Elektroendosmose, Strömungspotentiale und Ströme durch fallende Teilchen. Eine gute Uebersicht über dieses Gebiet gibt v. Smoluchowski in Graetz' „Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus“ 2 (1914).

In dieser Arbeit unternehmen wir es, einen Beitrag zur Ionenadsorption mittelst elektroendosmotischer Versuche zu geben.

Die bisherigen Methoden.

Abgesehen von den grundlegenden Arbeiten der älteren Physiker (Wiedemann, Quincke, Freund), die die Grunderscheinungen aufdeckten, liegen aus neuerer Zeit im wesentlichen folgende Arbeiten vor. Zunächst ist die von Perrin¹⁾ zu erwähnen. Seine Methode, die Herstellung der Membran durch Füllen eines Rohres mit pulverförmigen Substanzen und ein-

¹⁾ J. Perrin, Journ. d. chimie phys. 2, 601 (1904).

faches Anlegen von Metallelektroden, ist nur in den Grundzügen bekannt; da über die Beseitigung gewisser Schwierigkeiten sich keine Angaben in seiner Arbeit vorfinden, ist die Methode nach der uns zugänglichen Beschreibung nicht nachzuahnen. Die Apparatur von Elissafoff²⁾ ist zu kompliziert, dann aber nur für Kapillaren mit durchsichtiger Wand anwendbar, drittens ist sie vielleicht theoretisch nicht ganz einwandfrei³⁾, wenn auch in der Hauptsache sicher richtig. Die Methodik von Glixelli⁴⁾ ist für gelartige Substanzen die beste von allen. Er benutzt ein U-förmiges Rohr, das mit dem Material ausgefüllt ist und als die eine Zuführung eine umkehrbare Elektrode mittelst einer besonderen Apparatur. Für lose pulverförmige Membranen, die an der Wand gar nicht festhaften, ist seine Methode nach unserer Erfahrung jedoch nicht anwendbar, da die ganze Masse einfach kataphoretisch bewegt wird.

J. Loeb⁵⁾ arbeitet mit Kollodiumsäckchen, die er in verschiedenen Eiweißlösungen trinkt. Damit ist dem Anwendungsbereich dieser einfachen Methode eine enge Grenze gesetzt. Auch ist es, wie wir fanden, recht schwierig, mit solchen Säckchen reproduzierbare Werte zu erhalten. Dies rührt vielleicht daher, weil die inkonstanten elastischen Kräfte einer solchen Membran nicht auszuschalten sind. Dieselbe soll womöglich gut fixiert, nicht verschieblich sein, sonst werden die kleinen Ausschläge ungenau registriert.

In Anbetracht dessen, daß jeder dieser Methoden gewisse Mängel anhaften, habe ich auf Veranlassung und mit Hilfe von Herrn Prof. Michaelis eine Methode ausgearbeitet, die wir für leichte pulverförmige Membranen empfehlen. Der Beschreibung der Methodik folgen die mit ihr ausgeführten Untersuchungen; daraufhin eine kurze Besprechung der Versuchsergebnisse, ferner ein Vergleich mit schon vorhandenen Resultaten.

Eigene Methodik.

Wir sind in der Ausarbeitung des elektromotischen Versuches im Prinzip der Perrin'schen Methode gefolgt. Nach Ueberwindung

²⁾ G. v. Elissafoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 385 (1912).

³⁾ Siehe darüber die unten zitierte Arbeit von Krüyt.

⁴⁾ S. Glixelli, Bull. d. l'Acad. d. Sciences d. Craovie 1917.

⁵⁾ J. Loeb, Journ. of gen. physiol. 1 u. 2, 1919-20; mehrere Arbeiten.

großer Schwierigkeiten hat die Methode folgende Form angenommen.

Die Membranen, um die es sich in derartigen Versuchen handelt, sind alle so beschaffen, daß sie keine hydrostatische Druckdifferenz längere Zeit aufrecht zu halten imstande sind; sie sind eben alle gut durchlässig für Wasser. Falls nun die Niveaus zu beiden Seiten der Membran gleich stehen, so haben wir eine Gleichgewichtslage und es findet keine hydrostatische Wasserbewegung statt. Bei einem etwaigen elektrischen Wassertransport entwickelt sich nun eine hydrostatische Druckdifferenz, die dem Transport entgegenarbeitet. Diese Schwierigkeit umgeht man am einfachsten, wenn man an der einen Seite der Membran ein breiteres Gefäß anbringt, in welchem sich keine in Betracht kommenden Niveauänderungen ausbilden können, an der anderen dagegen ein Steigrohr, um an der Bewegung des Niveaus in demselben die Geschwindigkeit des Transports ablesen zu können; andererseits aber dem Steigrohr, wie es schon Perrin machte, eine beinahe horizontale Lage gibt, um auf diese Weise die Ausbildung größerer Druckdifferenzen zu verhindern.

Die zweite Schwierigkeit besteht darin, daß an gewöhnlichen Elektroden, z. B. aus Platin, sich Gasblasen entwickeln, die aus mehreren Gründen störend wirken. Wenn das Steigrohr vertikal steht, wie es bei manchen festeren Membranen, z. B. aus Kollodium, Agar gestattet ist, kann man in dasselbe einen Platindraht tauchen, so daß die sich entwickelnden Blasen entweichen können. Immerhin ist ein genaues Ablesen in diesem Falle schwierig, und es ist uns nicht klar geworden, wie die genannten Autoren, soweit sie mit Metallelektroden arbeiteten, über diese Schwierigkeit hinweggekommen sind. Besonders wird die Entwicklung der Blasen bei höherem Elektrolytgehalt so stürmisch, daß der Widerstand in dem engen Rohr für den Strom in unberechenbarer Weise wechselt wie in einem schlechten Wehnelt-Unterbrecher, wodurch sich gleichzeitig die elektrische Kraft an der Membran ändert. Falls aber die Röhre horizontal ist, entweichen die Blasen überhaupt nicht und ein Ablesen des Niveaus resp. ein Folgern aus der Bewegung desselben auf einen Wassertransport ist nicht möglich. Diese Schwierigkeit wurde durch Anwendung unpolarisierbarer Kalomelelektroden behoben. Die Verbindung der Elektroden mit der Lösung, die die Membran umspült, geschah durch Glasröhrchen, die mit KCl gesättigt, mit Agar gefüllt und am unteren Teil nach oben

umgebogen waren. Das Ende des umgebogenen Teils wurde von Agar frei belassen und statt dessen mit der betreffenden Lösung gefüllt. Das aus dem Agar allmählich herausdiffundierende KCl bleibt während des Versuches in diesem kleinen Raum; das Herabsinken der schwereren KCl-Lösung wurde durch die nach oben gerichtete Oeffnung verhindert.

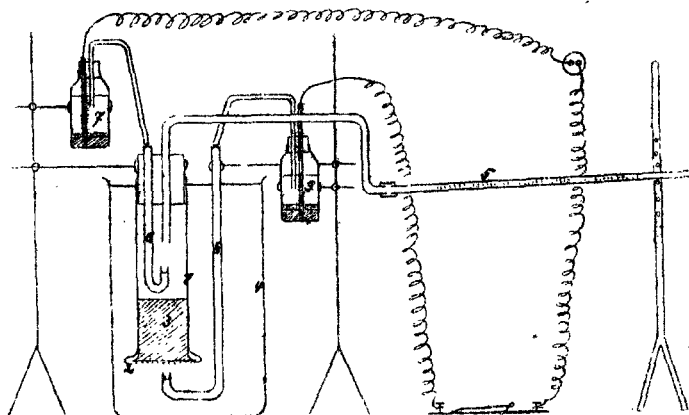
Die Herstellung der Membran selbst geschah in folgender Weise (s. Abbildg.). Wir benutzten zu dem Zweck einen 15 cm langen starkwandigen Glaszylinder (1), dessen Querschnittsdurchmesser 3 cm betrug und der an dem einen Ende zu einem nach unten glatt abgeschliffenen Wulst aufgetrieben war. Ein rundes Scheibchen gewöhnlichen Filtrierpapiers wurde mittelst Kollodium an diesen Rand angeklebt und zwar derart, daß an dem Glaswulst unten das Papier, außen die Kollodiumlamelle haftete, wodurch ein Abrutschen derselben von dem Glas verhindert wurde. Außerdem war ein kleines vier-

$$V = v_1 \frac{w_1}{w_1 + w_2} + v_2 \frac{w_2}{w_1 + w_2}$$

Ist nun w_1 viel größer als w_2 , so ist angenähert $V \approx v_1$

d. h. die Endosmose verhält sich so, als wenn die Membran mit dem größeren Zähigkeitswiderstand allein vorhanden wäre.

Innen im Zylinder, über dem Papierboder wurde nun die eigentliche Membran hergestellt. Die pulverförmigen Substanzen wurden in Wasse aufgeschwemmt hincingegossen, das Pulver setzte sich nach einer kleinen Weile am Boden in dicker Schicht nieder und bildete die eigentliche Membran (3). Agar wurde auch in ähnlicher Weise eingegossen und erstarren gelassen. Kollodium — falls es nicht nur als Klebemittel am Rand, sondern als Membran fungieren sollte — einfach auf das Papier aufgestrichen. Das Netz wurde in diesem Fall überflüssig. Eine solche Kollodiumplatte zeigt nicht solche Unregelmäßigkeiten wie ein Säckchen.



eckiges Eisendrahtnetz (2) mittelst Aufbiegen seiner vier Ecken über den Glaswulst unterhalb des Papiers angebracht, um dasselbe mechanisch vor Einreißen durch hydrostatische Drucke zu schützen. Da wir immer nur mit neutralen oder nur ausnahmsweise mehr als $1/1000$ n. Säurelösungen arbeiteten, halten wir die Anwendung des Eisennetzes in Ermangelung von Platin nicht für bedenklich. Das grobe Netz sowie das großporige Filtrierpapier kommen als elektroendosmotisch wirksame Membranen neben der eigentlichen Pulvermembran nicht in Betracht. Wenn man nämlich zwei Membranen hintereinander schaltet mit den Zähigkeitswiderständen w_1 und w_2 und welche, jede für sich betrachtet, den Wassertransport v_1 und v_2 bewirken würden, so ist der Gesamttransport, wenn man die Gesetze der Elektroendosmose sinngemäß anwendet

Nachdem die Membran auf diese Weise fertiggestellt, in ein Gefäß (4) mit der nämlichen Elektrolyt-lösung, worin auch die Aufschwemmung stattfand, eingetaucht und mittelst einer Klemme befestigt war, erfolgte das Anbringen des Steigrohres (5). Der Zylinder wurde von oben mit einem Gummistopfen verschlossen, in dessen eine Bohrung ein umgebogenes Glasrohr kam, das nach außen in dem eingeteilten Steigrohr endigte, dessen Durchmesser ungefähr 2,5 mm betrug. Das beinahe horizontale Rohr, das am

anderen Ende an einen Ständer angelehnt war, erhielt dasselbe Niveau, wie die Lösung im großen Gefäß (von ca. $3/4$ Liter Inhalt). In der anderen Bohrung des Stopfens war die schon erwähnte Agarröhre (6), an der oben die Ableitungsröhre der Kalomelektrode (7) angesetzt wurde. Diese Agarröhre macht keine Komplikationen in der Endosmose, weil erstens ihr Querschnitt gegenüber dem der Membran sehr klein ist und zweitens weil sie mit konz. KCl-Lösung hergestellt ist, welche die Verschiebung des Wassers verhindert (s. weiter unten). Es wurde darauf geachtet, daß beim Schließen des Zylinders keine Luftblase in demselben zurückbleiben soll. Eine der vorigen gleiche Agarröhre (8) tauchte außen in das größere Gefäß, ebenfalls mit einer Kalomelektrode (9) verbunden. Ein Stromverschleißer und notigen-

falls ein Milliampereometer vervollständigten die Apparatur.

Bevor die Ablesung der Geschwindigkeit geschah, wurde das Niveau im großen Gefäß und im Steigrohr derart geregelt, daß ohne Stromdurchgang keine Bewegung stattfand. Darauf wurde der Strom geschlossen und einige Male nach beiden Richtungen durchgelassen. Meistens dauerte es eine halbe Stunde, bis einigermaßen konstante Werte erzielt werden konnten.

Die anfänglichen Werte waren in der Regel geringer. Dies stimmt auch mit den Beobachtungen von J. Loeb überein. In einigen Fällen haben wir auch die Intensität des Stromes gemessen, der meistens einige Milliampere betrug, und beobachten können, daß dieselbe allmählich anstieg. Die Geschwindigkeit des Wassertransports selbst wurde so gemessen, daß nach Stromschluß jede ganze oder halbe Minute der Stand des Niveaus abgelesen wurde. Dabei zeigte es sich, daß die Geschwindigkeit pro Minute keine konstante Zahl war. Meistens zeigte sich eine Abnahme mit fortlaufendem Stromdurchgang, welche offensichtlich doch durch die hydrostatischen Druckdifferenzen verursacht war. Nach Öffnen des Stromes zeigte sich immer ein kleiner Rückgang des Niveaus nach der entgegengesetzten Richtung, was diese Deutung erhärtet. Am besten schien es, die während der ersten drei Minuten transportierte Wassermenge als Maßstab festzusetzen. Und zwar wechselten wir die Stromrichtung mehrere Male und nahmen von allen Ablesungen Mittelwerte. Die Werte nach den beiden Richtungen zeigten unregelmäßige Differenzen. Im allgemeinen fanden wir aber, daß die Versuche bei der Wiederholung gut reproduzierbar waren. Eine gewisse Einseitigkeit, bestehend in größerem

Transport in den Zylinder hinein, beruht auf der besseren Unterstützung der Membran resp. besserer Ausschaltung etwaiger Kataphorese in diesem Fall. In unseren Versuchen machen aber die ganzen Unterschiede nicht viel aus, so daß wir immer Mittelwerte zwischen den beiden Werten nahmen.

Die Versuchsergebnisse.

Zu den Tabellen ist folgendes zu bemerken:

I. Kollodium. A resp. K bedeutet, daß die Anode resp. Kathode in dem Zylinder war. Die ersten Zahlenreihen sind der Stand des Niveaus in den Kapillaren, in Intervallen von 30 Sekunden abgelesen. In den zweiten Reihen sind die Differenzen, d. h. die Geschwindigkeiten. Da die Einteilung der Kapillare vom äußeren Ende beginnt, bedeutet Anwachsen der Zahlen unter A negative, Abnahme unter A positive Ladung der Membran. Die Zahlen unter K verhalten sich diesbetreffs umgekehrt. Da die Kapillare 1 ccm faßte und die Einteilung von 0,0 bis 10,0 ging, so bedeutet 0,01 1 cmm. Die Geschwindigkeiten sind direkt in cmm angegeben. — Die angelegte Spannung betrug 110 Volt, die Entfernung der Enden der Agar-röhren 10–11 cm.

II. Kaolin. Die Anordnung ist dieselbe, bloß daß hier als Resultat das in 3 Minuten transportierte Volum verzeichnet ist. Dies geschah deshalb, weil hier die Geschwindigkeit infolge größerer Durchlässigkeit der Membran ständig abnahm. — Die angelegte elektrische Kraft ist die gleiche wie beim Kollodium.

III. Kohle. Hier ist der Stand des Meniskus bloß zu Anfang und nach Ablauf von 3 Minuten notiert. Die p_H der Säurelösungen wurde nach der Indikatormethode von Michaelis

I. Kollodiummembran.

Dest. Wasser *)						HCl $\frac{m}{100}$			NaOH $\frac{m}{1000}$						
I	A	K		II	A	K	A	K	A	K	$\frac{m}{1000}$		A	K	
5,81		5,97		7,96		8,04	5,61	5,55	6,40	7,13	6,38		7,27		
5,84	3	5,96	1	7,97	1	8,02	5,63	5,55	6,57	6,97	6,54	16	7,14	13	
5,87	3	5,96	0	7,99	2	8,01	5,65	5,56	6,74	6,83	6,72	18	6,98	16	
5,91	4	5,96	0	8,00	1	8,00	5,67	5,56	6,90	6,67	6,90	18	6,83	15	
5,94	3					7,98	5,70	3	7,04	6,51	7,06	16	6,67	16	
5,97	3					7,96			7,16	6,36	7,20	14	6,53	14	
									7,29		7,32	12	6,37	16	
Dschn.	3,2		0,3		1,3	1,6	Dschn.	2,2	0,3	Dschn.	14,8	15,4	15,7	15,0	
Mittel		1,7			1,5	1,6	Mittel		1,0	Mittel				15,2	
"					Membran	—		Membran	—					Membran	—

*) I. und II sind verschiedene Versuche, daher die verschiedenen hydrostatischen Einflüsse.

IV. Agar. Die Zahlen sind jede Minute abgelesen, als Resultat wieder die Summe angegeben.

V. Fe_2O_3 und VI. Filtrierpapier ebenso. Bei letzterem war Bewegung nur in der ersten Minute vorhanden, dann blieb der Meniskus stehen. Dies beweist, daß sich hier keine Differenzen ausbilden können und daß das Papier in den übrigen Versuchen nicht stört.

⁶⁾ L. Michaelis u. A. Gyemánt, Biochem. Zeitschrift **109**, 165 (1920).

AlCl ₃ $\frac{m}{1000}$ *)				Na ₂ SO ₄ $\frac{m}{1000}$				Na ₂ SO ₄ $\frac{m}{500}$					
A		K		A		K		A		K			
7,12		7,17		6,79		8,20		6,86		8,23			
7,12	0	7,15	2	6,95	16	7,98	22	7,08	22	8,03	20		
7,12	0	7,13	2	7,11	16	7,78	20	7,29	21	7,84	19		
7,12	0	7,11	2	7,27	16	7,58	20	7,49	20	7,64	20		
				7,44	17	7,40	18	7,67	18	7,45	19		
Dschn.	0		2	7,60	16	7,22	18	7,85	18	7,28	17		
				7,75	15	7,05	17	8,03	18	7,11	17		
Mittel			1	7,90	15	6,88	17			6,94	17		
		Membran	—	8,05	15								
*) Die Zahlen pro Minute abgelesen				Dschn.	15,8	18,9	19,5	18,4	Dschn.	20,0	21,7	20,0	21,2
				Mittel			18,1	Mittel				20,7	
							Membran —					Membran —	

Na ₂ SO ₄ $\frac{m}{100}$				Na ₃ PO ₄ $\frac{m}{1000}$			
A	K	A	K	A	K	A	K
6,97	8,20	6,85	7,95	5,54	6,64	5,53	6,63
7,15 18	8,02 18	7,02 17	7,77 18	5,75 21	6,43 21	5,74 21	6,39 24
7,32 17	7,84 18	7,19 17	7,58 19	5,97 22	6,18 25	5,97 23	6,15 22
7,48 16	7,66 18	7,36 17	7,40 18	6,22 25	5,95 23	6,19 22	5,93 22
7,66 18	7,50 16	7,55 19	7,23 17	6,44 22	5,74 21	6,42 23	5,71 22
7,84 18	7,33 17	7,74 19	7,05 18	6,65 21	5,53 21	6,63 21	5,51 20
8,02 18	7,15 18	7,92 18	6,90 15				
	6,98 17	8,09 17					
Dschn. 17,5	17,4	17,7	17,4	Dschn. 22,2	22,2	22,0	22,4
Mittel		17,5	Mittel				
		Membran —					Membran —

II. Kaolin.

HCl $\frac{m}{1000}$								HCl $\frac{m}{100}$				HCl $\frac{m}{10}$
A		K		A		K		A		K		
3,63	15	4,21	19	3,71	17	4,15	20	3,62	14	4,13	20	keine Bewegung
3,78	12	4,02	17	3,88	13	3,95	15	3,76	12	3,93	14	
3,90	12	3,85	13	4,01	13	3,80	12	3,88	10	3,79	10	
4,02	8	3,72	9	4,14	7	3,68	8	3,98	9	3,69	8	
4,10	7	3,63	6	4,21	7	3,60	8	4,07	6	3,61	8	
4,17	2	3,57	4	4,28	5	3,52	4	4,13	6	3,57	4	
4,19		3,53		4,33		3,48		4,19		3,53		
Summe 56		68		62		67		57		60		
								Mittel Membran		61,7 —		Mittel Membran 6,5 —

[illegible]

NaCl $\frac{m}{1000}$								CaCl ₂ $\frac{m}{1000}$							
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K		
1,23	4,75	2,60	5,57	3,28	5,78	3,38	5,57	2,05	3,65	2,61	4,25	2,97	4,45		
1,55 32	4,08 67	2,95 35	4,95 62	3,65 37	5,20 58	3,78 40	4,95 62	2,28 23	3,30 35	2,87 26	3,88 37	3,21 24	4,09 36		
1,95 50	3,65 43	3,38 43	4,38 57	4,10 45	4,60 60	4,23 45	4,30 65	2,53 25	3,05 25	3,14 27	3,60 28	3,46 25	3,77 32		
2,45 50	3,30 35	3,90 52	4,00 38	4,60 50	4,08 52	4,68 45	3,85 45	2,77 24	2,84 21	3,40 26	3,36 24	3,72 26	3,54 23		
3,05 60	3,00 30	4,45 55	3,65 35	5,05 45	3,75 32	5,07 39	3,49 36	3,05 28	2,67 17	3,65 25	3,18 18	3,98 26	3,33 21		
3,75 70	2,76 24	5,05 60	3,40 25	5,48 43	3,48 27	5,41 34	3,23 26	3,33 28	2,53 14	3,96 31	3,04 14	4,25 27	3,17 16		
4,55 80	2,55 21	5,52 47	3,20 20	5,84 36	3,25 23	5,70 29	3,07 16	3,65 32	2,40 13	4,26 30	2,90 14	4,45 20	3,03 14		
Se. 332	220	292	237	256	253	232	250	Se. 160	125	165	135	148	142		
Mitte: 276		264,5		254,5		241,0		Mittel 142,5		150		145			
						259,0						145,8			
						Membran						Membran			

Na ₂ SO ₄ $\frac{m}{1000}$								AlCl ₃ $\frac{m}{1000}$			
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K
2,16 49	4,97 54	2,34 53	4,50 42	1,71 59	4,06 62	1,31 67	4,79 54	2,65 30	1,13 57	2,19 32	0,46 59
2,65 58	4,43 68	2,87 63	4,08 70	2,30 65	3,44 79	1,98 84	4,25 83	2,35 35	1,70 38	1,87 37	1,05 40
3,23 62	3,75 50	3,50 60	3,38 58	2,95 56	2,65 65	2,82 58	3,42 72	2,00 40	2,08 32	1,50 40	1,45 35
3,85 63	3,25 45	4,10 40	2,80 48	3,51 35	2,00 50	3,40 45	2,70 60	1,60 40	2,40 20	1,10 40	1,80 18
4,48 38	2,80 38	4,50 20	2,32 39	3,86 19	1,50 40	3,85 25	2,10 45	1,20 40	2,60 18	0,70 40	1,98 20
4,86 14	2,42 30	4,70 7	1,93 32	4,05 6	1,10 34	4,10 10	1,65 37	0,80 40	2,78 12	0,30 35	2,18 13
5,00 14	2,12 30	4,77 7	1,61 32	4,11 6	0,76 34	4,20 10	1,28 37	0,40 40	2,90 12	-0,05 35	2,31 13
Se 284	285	243	289	240	330	289	351	Se. 225	177	224	185
Mittel 284,5		266		285		320		Mittel 201		204,5	
						288,8				202,7	
						Membran				Membran +	

III. Kohle.

NaCl $\frac{m}{10000}$				NaCl $\frac{m}{1000}$				NaCl $\frac{m}{100}$			
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K
0,45 23	0,67 16	0,51 30	0,77 20	2,49 12	2,66 14	2,48 11	2,65 14	0,52 12	0,60 9	0,57 13	0,64 9
0,68 23	0,51 16	0,81 30	0,57 20	2,61 12	2,52 14	2,59 11	2,51 14	0,64 12	0,51 9	0,70 13	0,55 9
	19,5		25		13		12,5				
Mittel 19,5		22,3		Mittel 13		12,8		Mittel 10,8			
Membran				Membran				Membran			

Na ₂ SO ₄ $\frac{m}{1000}$				Na ₂ SO ₄ $\frac{m}{100}$				AlCl ₃ $\frac{m}{1000}$			
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K
0,85 58	1,20 32	0,83 57	1,35 37	0,70 14	0,85 16	0,71 14	0,83 13	3,42 38	3,08 47	3,62 32	3,33 41
1,43 45	0,88 32	1,40 47	0,98 37	0,84 14	0,69 16	0,85 14	0,70 13	3,04 38	3,55 47	3,30 32	3,74 41
Mittel 45		46		Mittel 14,3				Mittel 39,5			
Membran				Membran				Membran +			

HCl $\frac{m}{4000}$ ph (nach der Adsorption) = 4,35				HCl $\frac{m}{2000}$ ph = 3,95				HCl $\frac{m}{1000}$ ph = 3,78			
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K
1,34 7	1,36 4	1,36 4	1,38 3	1,37 4	1,39 3	0,58 6	0,54 8	0,92 15	0,77 13		
1,41 7	1,32 4	1,40 4	1,35 3	1,41 4	1,36 3	0,52 6	0,62 8	0,77 15	0,90 13		
		Mittel 4,2				Mittel 7		Mittel 14			
		Membran				Membran +		Membran +			

HCl $\frac{m}{100}$ ph = ca. 2,0				H ₂ SO ₄ $\frac{m}{20000}$ ph (nach der Adsorption) = 5,81				H ₂ SO ₄ $\frac{m}{4000}$ ph = 4,70			
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K
0,89 20	0,57 28	1,00 26	0,68 30	0,64 7	0,70 8	0,63 9	0,70 4	0,54 2	0,55 1		
0,69 20	0,85 28	0,74 26	0,98 30	0,71 7	0,62 8	0,72 9	0,66 4	0,56 2	0,54 1		
		Mittel 26			7,5		6,5				
		Membran +			Mittel 7,0						
					Membran						

IV. Agar (2 Proz.).

AlCl ₃ $\frac{m}{500}$			HCl $\frac{m}{1000}$							
A		K	A		K		A		K	
8,50		8,64	0,00	0,60	0,03	0,70	0,03		0,88	
8,55	5	8,61	0,14	0,38	0,13	0,48	0,22	19	0,65	23
8,60	5	8,57	0,26	0,14	0,28	0,24	0,35	13	0,42	23
8,67	7	8,55	0,38	-0,03	0,40	0,03	0,48	13	0,21	21
17		9	38		43		67		67	
Mittel		13			Mittel		54			
Membran		—			Membran		—			

Dest. H ₂ O		HCl				NaOH				NaCl			
		$\frac{m}{1000}$				$\frac{m}{1000}$				$\frac{m}{1000}$			
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K
3,10	2,84	2,69	2,33	3,07	2,45	0,72	0,85	0,70	0,87	2,19	1,80	2,11	1,77
3,02	2,97	2,54	2,60	2,85	2,72	0,86	0,69	0,87	0,70	1,94	2,02	2,01	1,84
		2,40	2,82	2,65	2,95							1,93	1,92
Mittel	10,5	2,26	3,01	2,43	3,15	Mittel	16					1,86	2,00
Membran	+					Membran	-						
		43	68	64	70							25	23
					67					Mittel	23,7		
					+					Membran	+		

RbCl $\frac{m}{1000}$				NaJ $\frac{m}{1000}$				CaCl ₂ $\frac{m}{1000}$			
A	K	A	K	A	K	A	K	A	K	A	K
2,20	2,00	2,29	2,01	2,09	1,91	2,08	1,89	2,29	1,73	2,27	1,69
2,12 8	2,12 12	2,21 8	2,10 9	2,01 8	1,98 7	2,00 8	1,96 7	2,04 25	1,95 22	2,02 25	1,92 23
2,07 5	2,19 7	2,13 8	2,20 10	1,94 7	2,04 6	1,94 6	1,96 6	1,82 22	2,14 19	1,81 21	2,14 22
2,01 6	2,24 5	2,07 6	2,29 9	1,88 6	2,09 5	1,88 6	2,08 6	1,66 16	2,31 17	1,63 18	2,32 18
19	24	22	28	21	18	20	19	63	58	64	63
Mittel-Membran	23,2			Mittel-Membran	19,5			Mittel-Membran	62		

VI. Filtrierpapier.

Theoretischer Teil.

A. Elektrolytartige Adsorbentien.

Der Grund zu dieser Verteilung rührt daher, daß die Oberfläche des Adsorbens durch Addition der einen Ionenart eine entsprechende Ladung erhält, wobei die korrespondierenden entgegengesetzt geladenen Ionen sich in der nächsten Umgebung ansammeln müssen. Diese Addition, oder Ionenadsorption, ist im Grunde genommen derselbe Vorgang, der aus der

Denselben Tatbestand kann man auch so ausdrücken, daß das elektroneutrale Kolloid das eine Ion abdissoziiert. Offenbar ist damit prinzipiell dasselbe gesagt. Ebenso kann man ja sagen, das neutrale Ammoniumhydroxyd dissoziiert OH^- ab, wodurch NH_4^+ zurückbleibt.

2. Die Aenderung der Aufladung durch Elektrolyte erfolgt dadurch, daß die zugesetzten Ionen in verschiedener, spezifischer Weise von der festen Phase angezogen werden. Die Adsorbierbarkeit der Ionen ist hier ausschlaggebend. Dieser Begriff, obzwar schon seit einiger Zeit in der Literatur bekannt, wurde in konkreter Weise neuerdings von Michaelis und Rona⁷⁾ geprägt. Ist das eine Ion z. B.

7) L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. (1919).

viel stärker adsorbierbar als dasjenige, welches die äußere Belegung der Doppelschicht bildete und von gleichem Vorzeichen, so wird dieses von dort verdrängt, es findet eine Austauschadsorption statt und die Potentialdifferenz muß abnehmen. Kommen Ionen hinzu, welche sogar besser adsorbierbar sind als diejenigen, welche bisher die innere Belegung gebildet haben, so kann eine Umladung stattfinden. Andererseits können auch Ionen auftreten, die vom Vorzeichen der inneren Belegung sind und dabei stark adsorbierbar. Solche können sich unter Umständen weiter anlagern und die ursprüngliche Ladung vermehren.

3. Wie äußert sich der Einfluß des Adsorbens auf die Aufladungsvorgänge? Dieser Einfluß ist von ebensolcher ausschlaggebender Bedeutung wie der Einfluß der zugesetzten Elektrolyte. Wir wollen die Haupttypen der Adsorbenzien getrennt betrachten.

a) Säuren oder Basen (Kieselsäure und MgO). Bei diesen wird H^+ resp. OH^- abdissoziiert und der Rest bleibt daher negativ resp. positiv zurück. Bei der kolloiden Kieselsäure z. B. müssen wir von der Vorstellung ausgehen, daß die Kolloidität vom SiO_2 herührt, welches wahrscheinlich überhaupt nicht molekulardispers in Lösung gehen kann. Infolgedessen würde man von vornherein eine Umladung für unmöglich halten, da ja das SiO_2 nie die äußere Belegung bilden kann. In der Tat ist es eine oft beobachtete Tatsache, daß die umladende Wirkung der H^+ hier versagt. Bekanntlich hat Perrin die Theorie aufgestellt, daß jede Membran durch H^+ positiv, durch OH^- negativ aufgeladen wird. Die Ausnahme bei Glaswolle erklärt er durch einen ständig hohen OH^- -Gehalt der nächsten Umgebung der Glaswand, wodurch Säuren daselbst sofort neutralisiert werden und ihre Wirkung nicht zur Geltung kommen kann. Es wurde von mehreren Seiten bezweifelt, daß diese Aussage allgemeine Gültigkeit besäße. Es scheint uns, daß sie durch unsere Versuche, die die Umladbarkeit durch H^+ bloß auf eine Gruppe der Membranen beschränken (s. u.) sicher widerlegt ist.

Bei Kieselsäure ist Umladung durch H^+ auf keinen Fall zu erwarten, da eine reine Säure durch sie in ihrer Dissoziation bloß zurückgedrängt werden und die Ladung höchstens auf Null zurückgehen kann.

Was die übrigen Ionen betrifft, so hatte Perrin dafür auch eine besondere Theorie. Er fand Adsorption von Kationen nur seitens

durch OH^- negativ geladener Membranen, Adsorption von Anionen dagegen nur bei saurer Reaktion. Er stellte daher die Hypothese auf, daß nur die H^+ und OH^- primär adsorbierbar seien, die übrigen nur sekundär, und zwar Kationen von den OH^- , Anionen von den H^+ -Ionen. Michaelis und Rona (loc. cit.) fanden auch, daß (bei Kohle) aus einem Gemisch von KCl und HCl mehr Cl^- adsorbiert wird als aus reinem KCl entsprechend höherer Konzentration. Das heißt größere H^+ resp. geringere OH^- -Konzentration begünstigt die Adsorption des Cl^- -Ions. Das Entgegengesetzte fand sich entsprechend für das K^+ -Ion.

Das eben erörterte Verhalten der Kieselsäure legt nun die Deutung nahe, daß das H^+ die übrigen schlechter adsorbierbaren Ionen, z. B. Na^+ verdrängt, die Adsorption des Na^+ also nur in alkalischer Lösung erfolgen kann, wo die $[\text{H}^+]$ entsprechend gering ist. Also nicht die OH^- -Ionen binden das Na^+ , sondern die H^+ -Ionen verdrängen es. Diese Deutung folgert auch Loeb aus seinen Versuchen mit Gelatinemembranen.

Nun wird aber unerwarteterweise Kieselsäure durch Aluminium umgeladen. Die Adsorbierbarkeit wird in besonderem Maße von der Wertigkeit beeinflusst, so daß die hohe Adsorbierbarkeit des Al^{+++} zu erwarten war. Daß eine Umladung erfolgt, kann nicht einem in-Lösung gehen der Silikationen zugeschrieben werden, sondern rührt wahrscheinlich von einzelnen frei bleibenden Valenzen der Al^{+++} -Ionen her, deren entsprechende Anionen (z. B. Cl^-) die negative Ladung des Wassers bewirken. Es bilden sich an der Oberfläche sozusagen basische Aluminiumsilikate.

b) Salze. Wir sahen soeben, daß die verschiedenen Kationen mit den H^+ -Ionen bei der Kieselsäure in Wechselwirkung treten können. Nehmen wir also Kaolin, welches in der Hauptsache wohl als ein Erdsilikat aufzufassen ist, so haben wir es demnach mit Kieselsäure zu tun, bei welcher schon zweiwertige Kationen in Austausch mit den H^+ getreten sind. Demnach muß sich Kaolin prinzipiell ebenso wie Kieselsäure verhalten, und in der Tat ist es, wie aus unseren Versuchen ersichtlich, durch H^+ nicht, jedoch durch Al^{+++} umladbar.

Salze wie z. B. AgCl sind insofern anders, als hier sowohl Ag^+ als Cl^- in Lösung tendieren kann, wie auch eine Umladung durch H^+ und OH^- stattfinden kann. Derartige Körper führen uns über zu den eigentlichen

c) Ampholyten, wie es das von uns untersuchte Fe_2O_3 darstellt und wie sie in großer Anzahl in der zitierten Arbeit von Glixelli vorhanden sind. Das kolloide Teilchen kann hier sowohl als Fe^{+++} , als auch als Ferration fungieren. Das erste ist der Fall in saurer und neutraler Lösung, das Teilchen ist dabei positiv; das zweite erfolgt in alkalischer Lösung, wobei eine negative Umladung statthat.

Daher gehören auch alle Eiweißkörper, wie sie von Loeb (loc. cit.) eingehend untersucht worden sind. Diese ganze Gruppe bietet dem Verständnis keine Schwierigkeiten.

B. Nichtelektrolytartige Adsorbenzien.

Die Tatsache, daß elektroindifferente Adsorbenzien überhaupt gegen Wasser eine Ladung annehmen, kann man am einfachsten durch die Annahme erklären; daß auch sie Ionen adsorbieren können. Die Beobachtung hat nun ergeben, daß es 1. indifferente Substanzen gibt, die immer nur eine negative Ladung haben können, die also nach dieser Auffassung nur negative Ionen adsorbieren und 2. solche, die je nach den Umständen eine wechselnde Ladung haben, die also nach jener Annahme Anionen und Kationen adsorbieren. (Indifferente Substanzen, die nur Kationen adsorbieren, sind bisher nicht bekannt.) Zu der ersten Gruppe gehört von unseren Versuchsobjekten Kollodium, Agar, Zellulose, lauter Stoffe, welche sog. negativierende Gruppen (s. u.) in reichlicher Menge enthalten. Von dem zweiten Typus fanden wir nur einen einzigen Vertreter: den Kohlenstoff, der seine amphotere Natur auch hier wieder dokumentiert, indem er je nach den Bedingungen Kationen oder Anionen adsorbiert. Insofern finden wir bei den nichtelektrolytartigen Adsorbenzien dieselbe Zerteilung wieder, wie bei den elektrolytartigen: umladbare und nicht umladbare.

Legen wir die Anschauung des Rutherford-Bohr'schen Atommodells zugrunde, so ist diese Analogie wohl zu verstehen. In jedem Atom oder Molekül gibt es sowohl Stellen positiver wie negativer Ladung. Im allgemeinen wird daher jedes Massenteilchen sowohl positive wie negative Ionen anziehen können. Finden sich aber im Molekül die schon erwähnten negativierenden Gruppen, so werden sich diese gemäß der von Langmuir entwickelten Theorie bei Berührung mit Wasser an die Oberfläche drängen. Solche Gruppen, wie z. B. OH , NO_2

besitzen aber die Eigenschaft, durch Adsorption von Anionen resp. Abdissoziieren von Kationen komplexe negative Ionen bilden zu können. In diesem Sinne ist also Kohle ein in Wasser absolut unlöslicher Ampholyt und Kollodium eine in Wasser absolut unlösliche Säure, und die Stoffe erscheinen uns indifferent nur deshalb, weil sie absolut wasserunlöslich sind. Denken wir uns eine Aminosäure von so hohem Molekulargewicht, daß sie gar keine Wasserlöslichkeit besitzt, so verhält sie sich wie Kohle, und andererseits sind mehrfach hydroxylierte Kohlenstoffverbindungen und ganz besonders, wenn sie noch dazu nitriert und wasserlöslich sind: Säuren.

Kollodium als nitrierte Verbindung ist also immer negativ, weder Wasserstoffionen noch das dreiwertige Aluminium vermag es umzuladen, was wir besonders betonen möchten, gegenüber der entsprechenden Gruppe bei den elektrolytartigen Adsorbenzien.

Kohle als Ampholyt hat einen isoelektrischen Punkt, d. h. es gibt eine $[\text{H}^+]$, bei der ihre Ladung gleich Null ist. Wir fanden diese etwas verschieden, je nachdem wir mit HCl oder H_2SO_4 ansäuerten. Im ersten Fall liegt er bei $p_{\text{H}} = 4,2$, im zweiten bei 3,4. Natürlich sind diese Zahlen nicht exakt. Sicher ist jedoch, daß während mit HCl bei $p_{\text{H}} = 3,95$ eine positive Ladung vorhanden war, mit H_2SO_4 bei 3,43 gar keine Wanderung zu beobachten war. Die Ursache dieser Verschiedenheit liegt wahrscheinlich darin, daß auch die Anionen in der Aufladung mitbeteiligt sind und daß SO_4^{--} stärker negativ ladet als Cl^- und daher zur Entladung eine höhere $[\text{H}^+]$ erfordert^{*)}.

C. Beziehungen zwischen Adsorbierbarkeit und Aufladungsfähigkeit der Elektrolyte.

* Wir erwähnten schon den prinzipiellen Unterschied der chemisch-analytischen und der elektrokinetischen Methode zur Untersuchung der Ionenadsorption. Dieser Unterschied tritt in unseren Experimenten klar zutage. Z. B. läßt Na_2SO_4 Kohle stärker auf als NaCl , analytisch aber

^{*)} Aus einer für wasserlösliche Ampholyte sich beziehenden Arbeit von Michaelis (Biochem. Zeitschrift 225, 1920) geht hervor, daß die isoelektrische $[\text{H}^+]$ durch Gegenwart von Salzen aus lauter einwertigen Ionen nicht verschoben wird. Es wäre aber nicht angebracht, etwas Ähnliches für diese anderen Verhältnisse zu erwarten, wo erstens das Ampholyt kolloid und zweitens die verglichenen Anionen verschiedenwertig sind.

wird Na_2SO_4 erheblich weniger adsorbiert als NaCl (Mirchaelis u. Rona, loc. cit.). Na_2SO_4 ladet Fe_2O_3 negativ auf, NaCl positiv; analytisch läßt sich bei keinem eine sichere Adsorption nachweisen. Die Ladung des Kaolins wird durch alle Ionen merkbar beeinflusst; analytisch wird wenigstens von gewöhnlichen einwertigen Ionen keines nachweisbar adsorbiert. Im allgemeinen ist folgendes ersichtlich: Die Größe der Ladung ist bei den Stoffen, die analytisch nicht nachweisbar adsorbieren, sichtlich beträchtlicher als bei denjenigen, die gut adsorbieren.

Damit im Zusammenhang steht auch die Tatsache, daß alle Ladungen bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration durch ein Maximum gehen, welches im allgemeinen bei $\frac{m}{500}$ Konzentration erreicht wird. (Siehe die Arbeiten von Kruyt⁹⁾; ferner die von Loeb, loc. cit.) Der Rückgang der Ladung ist in unseren Versuchen z. B. mit CaCl_2 bei Kollodium ersichtlich. Ähnliche Rückgänge zeigen NaCl und Na_2SO_4 bei Kohle. (Erwähnt mag werden, daß die wesentlich kleineren Maximalkonzentrationen bei Strömungspotentialen, die H. Freundlich und P. Rona¹⁰⁾ fanden, daher rühren, daß in diesen Versuchen auch die Leitfähigkeit der Flüssigkeit eine Rolle spielt, was bei der Elektroendosmose, wenigstens bei konstantem Potentialgefälle nicht der Fall ist.) Der Rückgang erfolgt trotz der stetigen, wenn auch nicht proportionalen Zunahme der Adsorption mit der Konzentration.

Alle diese Erscheinungen zeigen aufs deutlichste, daß die analytisch gemessene Adsorption eines Elektrolyten keinen unmittelbaren Aufschluß gibt über die durch ihn hervorgerufene Aufladung. Denken wir uns z. B. einen Elektrolyt mit zwei gleichstark adsorbierbaren Ionen, so würde er trotz hoher Adsorption nicht Aufladung bewirken können. Denken wir uns aber einen Elektrolyt, dessen beide Ionen sehr wenig,

aber in verschiedenem Maße adsorbiert werden, so kann trotz geringer Adsorption Aufladung entstehen. Als besonders wichtig möchten wir aber betonen, daß auch bei verschiedener Adsorbierbarkeit der Potentialsprung an der Grenzfläche verschwinden kann, wenn die Konzentration des Elektrolyten daselbst zu hohe Werte annimmt, eine Erscheinung, auf die schon Freundlich u. Rona hingewiesen haben und die wahrscheinlich auf eine Verschmälnerung der Doppelschicht zurückzuführen ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode für elektroendosmotische Versuche beschrieben, die für alle Arten von Membranen anwendbar ist. Mit dieser Methode wurden verschiedene Membranen in verschiedenen Elektrolyten untersucht.

2. Theoretisch ergab sich folgendes: Die Aufladungen, welche der Elektroendosmose zugrunde liegen, können auf Ionenadsorption zurückgeführt werden. Maßgebend dabei sind a) die verschiedene Adsorbierbarkeit der beiden Ionenarten des Elektrolyten im Verein mit Verdrängungserscheinungen zwischen gleichnamigen Ionen; b) die Natur des Adsorbens. Diese haben entweder den Charakter einer Säure (Base) oder eines Ampholyten. Die „Säuren“ bzw. „Basen“ können durch H^+ bzw. OH^- -Ionen im höchsten Fall entladen, aber nicht umgeladen werden; in gewissen Fällen ist Umladung durch dreiwertige Ionen möglich. Ampholyte können durch endliche Konzentration an H^+ oder OH^- -Ionen umgeladen werden. Die sog. indifferenten Diaphragmenstoffe verhalten sich ebenfalls entweder wie Säuren oder wie Ampholyte und sind dementsprechend entweder nur entladbar oder umladbar. Nicht umladbar, sondern immer negativ sind z. B. Kollodium, Agar; von umladbaren ist bisher nur der amorphe Kohlenstoff bekannt.

Die analytisch bestimmbare Adsorbierbarkeit eines Elektrolyten gibt keinen direkten Aufschluß über die Aufladung durch denselben; als Regel kann man ansprechen, daß je geringer die analytisch nachweisbare Adsorption, um so größer die stattgefundenene Aufladung ist.

⁹⁾ H. R. Kruyt, Koll.-Zeitschr. 22, 81 (1918).

¹⁰⁾ H. Freundlich u. P. Rona, Ber. d. Berl. Akad. 20, 397 (1920).