



TITLE:

Die Wirkungen von Elektrolyten auf die Lebensdauer dispersoider, nach der mechanischen Methode hergestellter : Schwefellösungen

AUTHOR(S):

von Weimarn, P. P.; Utzino, Senji

CITATION:

von Weimarn, P. P. ...[et al]. Die Wirkungen von Elektrolyten auf die Lebensdauer dispersoider, nach der mechanischen Methode hergestellter : Schwefellösungen. Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University. Series A 1925, 8(5): 291-306

ISSUE DATE:

1925-08-01

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/256723>

RIGHT:

Die Wirkungen von Elektrolyten auf die Lebensdauer¹ dispersoider, nach der mechanischen Methode hergestellter Schwefellösungen.

Von

P. P. von Weimarn und Senji Utzino.

(Eingegangen am 4. Mai 1925)

Auszug.

Die vorliegende Arbeit stellt ein Studium der "Lebenskurven" (d. h. der Kurven mit den Koordinaten: Lebensdauer dispersoider Lösungen, Konzentration des in diese Lösungen hineingetragenen Elektrolyten) dar, von dispersoiden Schwefellösungen, die nach der mechanischen Methode (Zerreiben von Schwefel mit Traubenzucker in einem Achatmörser) hergestellt waren. Die Konzentration der Elektrolyte veränderte sich in den Grenzen zwischen 0 und 100 Millimol pro Liter. Die erhaltenen "Lebenskurven" hatten entweder kein Maximum (KNO_3), oder hatten sie ein Maximum (NaCl , CaCl_2 , BaCl_2 , BaJ_2 , CeCl_3 , HCl , $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$), oder schliesslich zwei Maxima (KCNS , $\text{Ca}(\text{CNS})_2$, $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$??/).

Was die Lage der Maxima in den "Lebenskurven", in Abhängigkeit von der Wertigkeit der in die dispersoide Lösung hineingetragenen Elektrolyte anbetrifft, so entsprachen diese Lagen der Weimarn'schen Koagulationstheorie (Koll.-Zeitschr. 1925).

§ I. EINLEITENDES.

Wenn wir unsere Auswahl des ersten Objektes, an dem man die "Lebenskurven" (d. h. Kurven mit den Koordinaten: Lebensdauer dispersoider Lösungen, Konzentration des in diese Lösungen hineingetragenen Elektrolyten) möglichst genau quantitativ studieren könnte, zu Gunsten der nach der P. P. von Weimarn'schen mechanischen Methode hergestellten dispersoiden Schwefellösungen getroffen hatten, so geschah

¹ Die I Abhandlung über dasselbe Thema, siehe: P. P. von Weimarn. Koll.-Zeitschr. 1925.

dies aus den zwei folgenden Hauptgründen:

Der erste dieser Gründe bestand darin, dass sich in den nach dieser Methode erhaltenen dispersoiden Schwefellösungen (bei den Untersuchungen wurde als zweiter Stoff Traubenzucker¹ genommen) bloss "Spuren" von Elektrolyten und auch nur von schwefelhaltigen, vorfinden², und ausserdem darin, dass diese dispersoiden Lösungen von nicht grosser Beständigkeit sind (5—10 Tage; 1 Tag = 24 Stunden).

Diese beiden Eigenschaften sind natürlich von Wichtigkeit; weshalb die erste wichtig ist, dürfte wohl auch ohne Erläuterung klar sein, und die zweite ist deswegen wichtig, weil bei langer Lebensdauer der "reinen" dispersoiden Lösungen, die Beurteilung des Beteiligungsanteiles anderweitiger (ausser dem Zusatz von Elektrolyten) Faktoren (z.B. der Temperaturschwankungen, des Verdunstens d.s. Dispersionsmediums, der Wirkung—bei länger andauerndem Kontakt mit der dispersoiden Lösung—der Substanzen des Glases usw., usw.) an dem Einfluss auf das Leben dieser Lösungen überaus schwierig ist.

Und der zweite Grund, weshalb wir gerade den Schwefel, und nicht irgendeinen anderen Stoff gewählt hatten, bestand darin, dass man gerade beim Schwefel jede Veranlassung dazu hatte, zu erwarten, (wenn man sich der Tendenz der Schwefelatome nur entsinnen will, homochemische Assoziationen: S_4 , S_6 , S_8 , einzugehen), dass eine homoatomische Wechselwirkung ins Spiel treten würde, zwischen den Schwefelatomen—Bestandteilen solcher Elektrolyte wie $Ca(CNS)_2$, $KCNS$, K_2SO_4 und H_2SO_4 , usw. — und den Atomen der dispersen Schwefelteilchen; und diese homochemischen Wechselwirkungen müssten sich, gemäss den Forderungen der P. P. von Weimarn'schen Theorie³, in der Form der "Lebenskurven" dergestalt äussern, als "zweite" Maxima zur Erscheinung kommen müssten.

Dabei wäre noch die durch P. P. von Weimarn festgestellte Tatsache zu erwähnen, dass die extrem konzentrierten, oberhalb der Schmelztemperatur des Schwefels siedenden wässrigen Lösungen von $Ca(CNS)_2$, NH_4CNS , $KCNS$, H_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, den Schwefel in einem so merklichen Masse auflösten, dass, beim Giessen, in

- 1 Die Zuckerarten wurden für diesen Zweck von P. P. von Weimarn der Tatsache wohlbewusst erwählt, dass sie in der Lösung als Reduktionsmittel für einige Oxyde z. B. von Ag, Se, u. s. w., wirken.
- 2 Die Entstehung von Elektrolyten, in einigen Mengen, ist auch bei der mechanischen Methode durchaus nicht ausgeschlossen: so oxydiert sich z. B. der Schwefel, bei längerem Zerreiben, bis zu einem gewissen Grade.
- 3 Siehe: P. P. von Weimarn, Ueber den Einfluss von Zusätzen auf die Lebensdauer dispersoider Lösungen I. Koll.-Zeitschr. 1925.

grosse Volumina kalten Wassers, der mit Schwefelpulver während einer gewissen Zeit vorläufig durchgekochten Lösungen der obengenannten Stoffe, die Entstehung von dispersoiden Schwefellösungen¹ erlangt wurde.

Zu den oben bereits angedeuteten Eigenschaften der dispersoiden Schwefellösungen die man nach der P. P. von Weimarn'schen mechanischen Methode erhält, wäre noch jene zu erwähnen, dass sich in denselben die Umkristallisationsprozesse, sowohl wie die Prozesse der Aggregations- oder Berührungskristallisation, mit kleineren Geschwindigkeiten abspielen, als es in den dispersoiden Schwefellösungen der Fall ist, die nach einer anderen, ebenfalls durch P. P. von Weimarn vorgeschlagenen Methode hergestellt worden waren, nämlich durch Eingiessen in Wasser von alkoholischen Schwefellösungen² (in diesen letzteren dispersoiden Lösungen kommt eine gewisse Rolle der Löslichkeitserhöhung — unter dem Einfluss der Gegenwart, im Dispersionsmedium, von Alkohol—zu).

- 1 Mit wässrigen K_2SO_4 -Lösungen, von denen die am höchsten konzentrierten bei Atmosphärendruck unterhalb der Schmelztemperatur des Schwefels sieden, gelingt es nicht, nach dem oben beschriebenen Verfahren (Ausgiessen in Wasser), dispersoide Schwefellösungen zu erhalten, denn es geht zu wenig Schwefel in Lösung. Mit wässrigen $Al_2(SO_4)_3$ -Lösungen (die z. B. bei 120° sieden) welche den Schwefel etwas mehr lösen, kann man nach dem Ausgiessen derselben in Wasser zuerst weder Opaleszenz noch Trübigkeit bemerken; nach 20 Stunden aber bildet sich eine merklich trübliche, ziemlich grobdisperse dispersoide Lösung. H_2SO_4 - und $KCNS$ -wässrige Lösungen ergeben, nachdem man sie mit Schwefel gekocht und in Wasser gegossen hat, nur sehr schwache dispersoide Lösungen. Mit wässrigen $Ca(CNS)_2$ -Lösungen erhält man höher konzentrierte dispersoide Schwefellösungen.

Die allerinteressantesten—und dabei die am höchsten konzentrierten—dispersoiden Schwefellösungen erhält man unter Anwendung, für das Auflösen von Schwefel, von extrem konzentrierten (Siedepunkte zwischen 140° – 185° ; bei diesen Temperaturen wandelt sich das Ammoniumrhodanid, zum Teil, in Thioharnstoff, Guanidintrhodanid, u. and. um) wässrigen NH_4CNS -Lösungen. Indem wir solche Lösungen (bei 180° sidende) in grosse Volumina kalten Wassers gossen, erhielten wir dispersoide Schwefellösungen mit intensiver bläulich-grün-weisser Opaleszenz, die in der Durchsicht deutlich orange-gefärbt erschienen.

Die Schwefellösungen in verschiedenen Rhodaniden und in anderen gut-löslichen Salzen welche Schwefelatome enthalten, bilden den Gegenstand unseres speziellen Studiums, in Zusammenhang mit der dispersoiden Synthese des Schwefels, durch Eingiessen dieser Lösungen in Wasser und andere Dispersionsmedien.

- 2 P. P. von Weimarn und B. W. Malyschew (Vortrag vom 4 März 1910, in der Russ. Chem. Ges.). Journ. Russ. Chem. Ges. **42**. 371; 484–487 (1910); Referat in der Koll.-Zeitschr. **8**. 216 (1911). An dieser Stelle muss auch darauf hingedeutet werden, dass diese dispersoiden Schwefellösungen—im Sinne der Erforschung ihrer Koagulation durch Elektrolyte (allerdings nur mit Hinblick auf ihre "Koagulationswerte", d. h. die "Punkte" des Absterbens, nicht jedoch auf die "Lebenskurven")—neulichst durch H. Freundlich und P. Scholz (Kolloidchem. Beih. **16**. 234–266/1922/) untersucht, und als Antithese den so-genannten "hydrophilen" dispersoiden Schwefellösungen gegenübergestellt worden sind.

Bezüglich der erwähnten Untersuchungen H. Freundlich's hält es P. P. von Weimarn für nötig, einige Bemerkungen geltend zu machen.

Nach seiner Ansicht, hat H. Freundlich durchaus recht, indem er die Stabilität der "hydrophylen" dispersoiden Schwefellösungen durch einen "dispersoiden Parasitismus" — auf Kosten der homochemischen Bindungen zwischen den gut wahlösllichen Molekülen der Pentathionsäure und den dispersen Schwefelteilchen — erklärt.

Zwar macht H. Freundlich selbst in seiner Abhandlung von dem durch P. P. von Weimarn vorgeschlagenen Ausdruck "dispersoider Parasitismus" keinen Gebrauch, doch wird jedermann über die Sache sofort klar, der nur die Betrachtungen H. Freundlich's mit den Betrachtungen P. P. von Weimarn's über den "kolloiden" (Kolloidchem. Beih. 4. 125, 1912) oder "dispersoiden Parasitismus" (Kolloidchem. Beih. 4. 189, 1913; Koll.-Zeitschr. 12. 300, 1913) einmal vergleichen will, dass die ersteren durch die Charakteristik die P. P. von Weimarn den Erscheinungen über die es sich handelt gab, als er sie noch in 1911 als "kolloiden" oder "dispersoiden" (1912) Parasitismus bezeichnete, vollauf gedeckt werden.

Was aber H. Freundlich's Meinung anbelangt, es soll sich in den "hydrophylen" dispersoiden Schwefellösungen der S_{μ} vorfinden, so hält P. P. von Weimarn eine solche Ansicht für unbegründet.

Ein selbständig existierender S_{μ} ist überhaupt mehr als zweifelhaft, und — obschon H. Freundlich dies für unwahrscheinlich (loc. cit. 260) hält — der S_{μ} ist, P. P. von Weimarn's Erachtens, ein Gemisch von S_{λ} mit den Oxydationsprodukten von S_{π} ; dafür spricht nämlich eine ganze Reihe von Umständen: unter anderen, z. B., das Stattfinden der Umwandlung: $S_{\pi} \rightarrow S_{\mu} \rightarrow S_{\lambda}$, beim Liegen; ferner — die Zusammensetzung des Schwefels — aus S_{π} , S_{λ} und S_{μ} — bei verschiedenen Temperaturen; auch muss man nicht vergessen, dass bei 120° der Gehalt an S_{μ} nur 1% von der ganzen Masse des Schwefels ausmacht, bei 140° ist er 1,3%, und erst bei 445° steigt er bis auf 36,9% an.

In 1913 (P. P. von Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. 45. 1689, 1913) wurde durch P. P. von Weimarn ein Studium der dispersoiden Schwefellösungen ausgeführt, in Zusammenhang mit den verschiedenen Modifikationen des Schwefels, indem er auf verschiedene Temperaturen angewärmte Schwefellösungen in Glycerin in Wasser goss.

In seiner soeben zitierten Arbeit hatte P. P. von Weimarn den Hinweis gemacht, "es wäre von besonderem Interesse, den Einfluss der Temperatur der ins Wasser gegossenen Schwefellösungen in Glycerin auf die Stabilität der entstandenen dispersoiden Schwefellösungen festzustellen".

Aus Erfahrung wurde erkannt, dass die durch Eingiessen in Wasser von vorläufig über 160° hinaus erwärmten Schwefellösungen in Glycerin erhaltenen dispersoiden Schwefellösungen eine etwas grössere Stabilität (infolge des dispersoiden Parasitismus auf Kosten der Verbindungen von Schwefeloxxydationsprodukten und Glycerin) zeigten, als diejenigen die man erhielt, wenn die Schwefellösungen in Glycerin unterhalb 100° erwärmt wurden.

Die im hiesigen Laboratorium, (P. P. von Weimarn und T. Hagiwara) kürzlich ausgeführten vorläufigen Versuche über Koagulation dieser selben Schwefellösungen zeigten, dass die durch Eingiessen in Wasser von über 160° hinaus erwärmten Schwefellösungen in Glycerin erhaltenen dispersoiden Schwefellösungen, für Elektrolyte — namentlich die einwertigen (Alkali-metalle) — weniger empfindlich waren.

Die in den vorangehenden Zeilen nur flüchtig berührten Fragen wird in einer anderen Abhandlung die Beleuchtung gegeben.

§ 2. EXPERIMENTELLES : DIE METHODE UND DIE HAUPTRESULTATE DER UNTERSUCHUNGEN.

0,1 gr. speziell umkristallisierten, reinsten rhombischen Schwefels wurde während einer Stunde mit 0,9 gr. Traubenzucker (anhydrisch, purissimum, *Merck*) im Achatmörser zerrieben.

Von diesem Gemisch wurden je 0,2–0,3 gr. genommen, und jede dieser kleinen Portionen wurde noch weitere 2 Stunden, diesmal aber ohne Zusatz von Zucker, im Achatmörser zerrieben.

Von dieser letzten Zermahlung wurden nun 0,15 gr.—die ganze Dose auf ein Mal—in 100 ccm. speziell gereinigten, frisch destillierten Wassers, unter energischem Umrühren desselben, gebracht.

Das so erhaltene disperse System wurde alsdann durch einen extra harten Filter No. 602 von C. Schleicher und Schüll, zwecks Abtrennung der grobdispersen Schwefelteilchen, abfiltriert.

Die in dieser Weise hergestellte dispersoide Schwefellösung wurde in eine Reihe Reagensgläser gegossen, 4,5 ccm. in jedes, und in jedes Reagensglas wurden alsdann 0,5 ccm. einer Elektrolytlösung von entsprechender Konzentration mit einer Pipette hineingetragen; danach wurden die Reagensgläser um eine innige Vermischung und eine homogene Konzentration des Inhaltes derselben zu erzwingen, mittels schwingender Bewegungen durchgeschüttelt, und dicht verkorkt.

Die nach obenbeschriebener Art,—und zwar zu verschiedenen Zeiten,—angefertigten dispersoiden Schwefellösungen waren von wenig schwankender Konzentration, die zwischen 30–20 mgr. im Liter betrug, und sie waren von einer mittleren Teilchengröße, die in den Grenzen 90–80 $\mu\mu$ schwankte.

Die Teilchen sämtlicher obiger dispersoider Lösungen migrierten, bei ihrer Elektrophorese, nach der + Richtung; es waren also sogenannte "negative" dispersoide Lösungen.

Die Stabilität, d. i. die Lebensdauer, dieser "reinen" ("reinen", bevor sie noch mit Elektrolyten beschickt wurden) dispersoiden Lösungen schwankte, je nach den oben angedeuteten Konzentrationsschwankungen und mittleren Teilchengrößen, und auch je nach den Temperaturschwankungen (innerhalb der Sommer-Zimmertemperaturdifferenzen), in den Grenzen von 5 bis 10 Tagen (1 Tag = 24 Stunden).

Die Lebensdauer sämtlicher dispersoider Schwefellösungen wurde immer ganz auf die gleiche Weise bestimmt, sowohl vor, wie auch nach der Beschickung mit Elektrolyten; d. h. es wurde die Zeit gerechnet, von dem Moment der Herstellung

der betreffenden dispersoiden Lösung, bis zu ihrer vollkommenen Abklärung (makroskopisch beurteilt) infolge des Absetzens des Schwefels am Boden des Gefässes.

Jeder Versuch wurde mindestens zwei mal wiederholt.

Ausser der K_2CO_3 -Lösung, —die auf eine dispersoide Schwefel lösung auflösend einwirkt¹, —gaben alle übrigen untersuchten Elektrolyte ein durchaus deutliches Bild einer Fällung: beim Betrachten der ganzen Reihe von Reagensgläsern mit den dispersoiden Schwefellösungen in denen sich einer dieser Elektrolyte in einer Konzentration von 0 bis 100 Millimol pro Liter vorfand, zu einer Zeit, als die meisten dieser dispersoiden Lösungen schon bereits koaguliert hatten, konnte man merken, dass Reagensgläser mit gewissen dispersoiden Lösungen (namentlich entsprechend den Punkten der Lebenskurve wo sich ein Maximum befand, oder in der Nähe dieses Maximums) die Auswölbungen der "Lebenskurve" über die Linie 'αα' hinaus—die Linie die der "normalen" Lebensdauer der "reinen" dispersoiden Lösung entspricht—in sehr markanter Weise zum Vorschein brachten.

Es wurde der Einfluss auf die Lebensdauer der dispersoiden Schwefellösungen der folgenden 12 Elektrolyten studiert: darunter zählen sieben einwertige —NaCl, KCNS, $\frac{1}{2}K_2SO_4$, $\frac{1}{2}K_2CO_3$, KNO_3 , HCl, $\frac{1}{2}H_2SO_4$; vier zweiwertige —CaCl₂, Ca(CNS)₂, BaCl₂, BaJ₂; und, vorläufig, nur ein dreiwertiger —CeCl₃.

Wie oben bereits erwähnt, wirkt K_2CO_3 auflösend, und darum wird in der vorliegenden Abhandlung die Wirkung dieses Elektrolyten genauer nicht besprochen.

Die "Lebenskurven" der dispersoiden Schwefellösungen mit progressiv ansteigendem Gehalt an einem der elf übrigen Elektrolyten lassen sich in 3 Gruppen einteilen:

1. Mit einem Maximum: NaCl, CaCl₂, BaCl₂, BaJ₂, CeCl₃,
HCl, $\frac{1}{2}H_2SO_4$.
2. Mit zwei Maxima: KCNS, Ca(CNS)₂, und $\frac{1}{2}K_2SO_4$ (?).
3. Ohne Maximum: KNO_3 (d. h., die Lebenskurve liegt mit allen ihren Punkten unter der Linie, 'αα,' also unterhalb der "normalen" Lebensdauer der dispersoiden Lösungen ohne jeden Elektrolytzusatz).

Hinsichtlich dieser letzteren Kurve wäre zu bemerken, dass sie zweifellos durch gewisse spezielle Prozesse hervorgerufen wird, welche

¹ Auch dieses Auflösen wurde eingehend untersucht; doch wird darüber in einer anderen Abhandlung die Rede sein.

in den in Untersuchung begriffenen dispersoiden Schwefellösungen nachträglich des Zusatzes zu denselben von KNO_3 stattfinden.

Solange die Natur dieser Prozesse noch nicht aufgeklärt worden ist (danach wird aber gegenwärtig geforscht), bleibt uns wohl nichts anderes übrig, als die "Lebenskurve" von dispersoiden Schwefellösungen mit progressiv ansteigender Konzentration von KNO_3 an dieser Stelle bloss wiederzugeben.

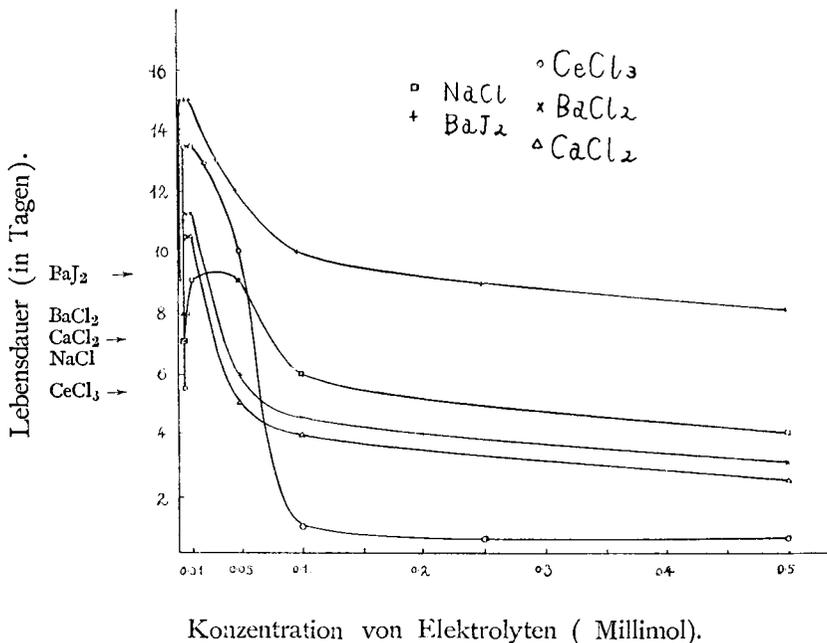
In Fig.2 (siehe unten) findet man diese Kurve ganz genau reproduziert.

Auch die "Lebenskurven" der dispersoiden Schwefellösungen mit progressiv anwachsender Konzentration von $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$ und $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ bedürfen einiger Anmerkungen.

Im Fall des $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$, wurde durch Versuche das Zugesein eines Maximums (siehe unten: Fig. 5) von ungewöhnlicher Breite festgestellt, was Anlass gab zu denken, es könnten hier in Wirklichkeit etwa zwei Maxima, eng benachbart, vorliegen.

Da aber die Richtigkeit dieser Voraussetzung bis auf weiteres nur durch einen einzigen Versuch (siehe punktierte Linie in Fig.5) bestätigt wurde, so bleibt allerdings noch ein gewisser Zweifel bestehen.

Fig. 1



Was nun das Ausbleiben des zweiten Maximums bei der "Lebenskurve" der dispersoiden Schwefellösungen mit progressiv anwachsendem Gehalt an $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ anbetrifft, so ist die Möglichkeit noch nicht gänzlich ausgeschlossen, es konnte dieses Maximum bloss seiner Entdeckung soweit entschlüpft haben, weil es sich eben entweder bei einer Konzentration die zwischen den untersuchten Konzentrationen liegt, oder im Gebiete noch schwächerer, unerforschter Konzentrationen befindet.

Es wird allerdings die Form der "Lebenskurven" der dispersoiden Schwefellösungen mit progressiv ansteigender Konzentration von $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$ und $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ durch speziell angestellte Versuche definitiv festgestellt.

Die "Lebenskurven" der dispersoiden Schwefellösungen mit progressiv ansteigendem Gehalt an einem der übrigen bereits erforschten Elektrolyten geben zu keinerlei Zweifel Anlass, und bedürfen keiner Vorbemerkungen.

Auf Fig. 1 werden solche "Lebenskurven" für NaCl , CaCl_2 , BaCl_2 , BaJ_2 und CeCl_3 gegeben, wobei auf der Abszissenachse die Elektrolytmengen in Teilen eines Millimols pro Liter (von 0 bis 0,5 Millimol) und auf der Ordinatenachse die Lebensdauer in Tagen (1 Tag = 24 Stunden) abgetragen worden sind.

Fig. 2

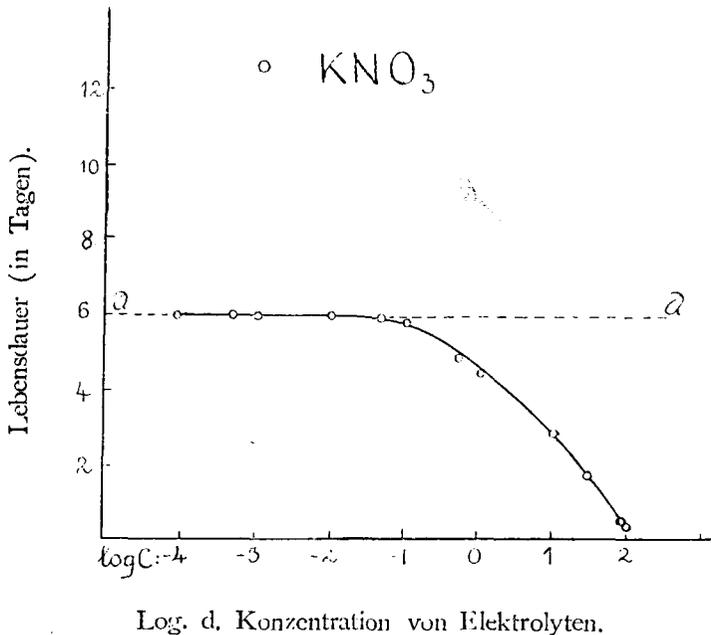


Fig. 3

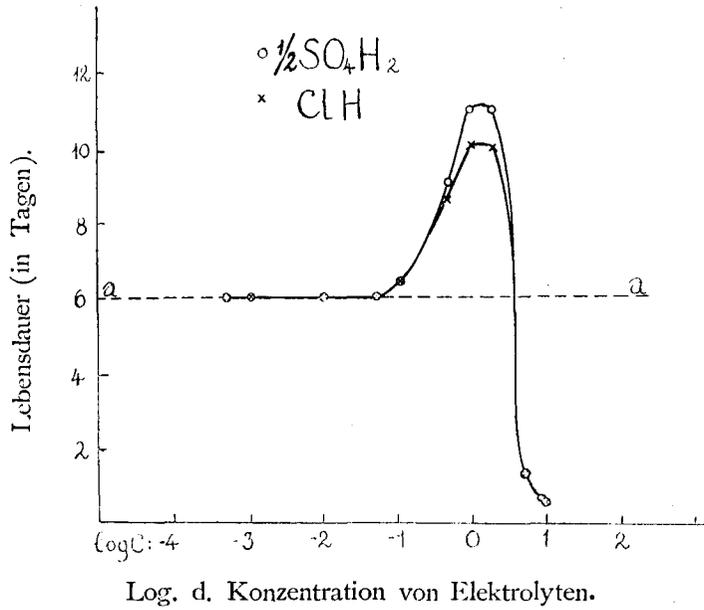
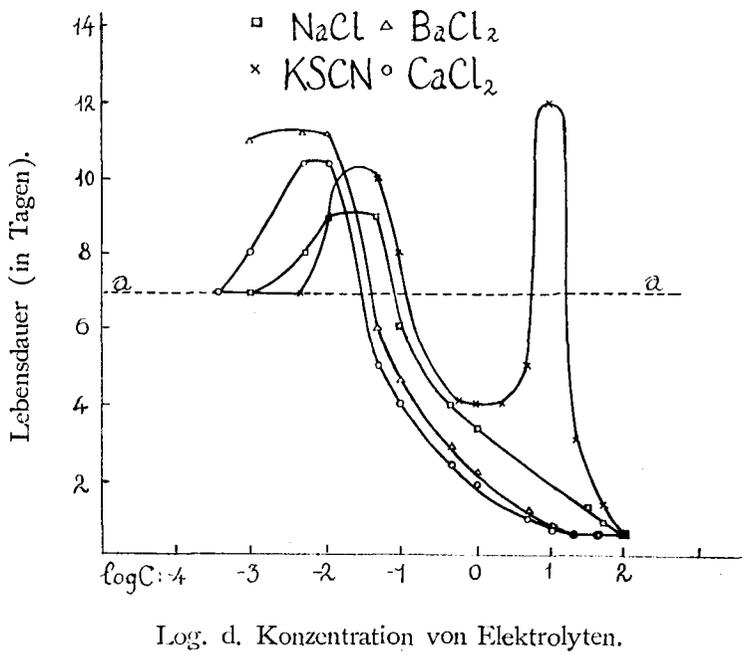


Fig. 4



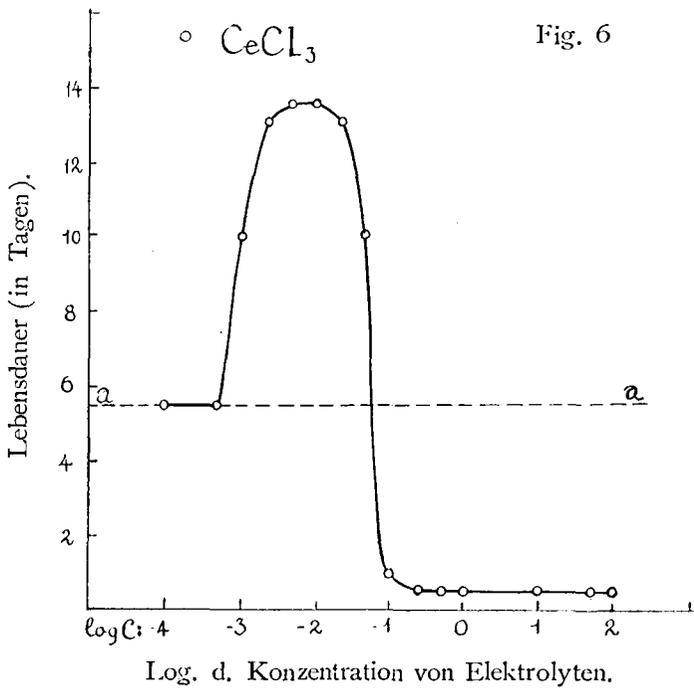
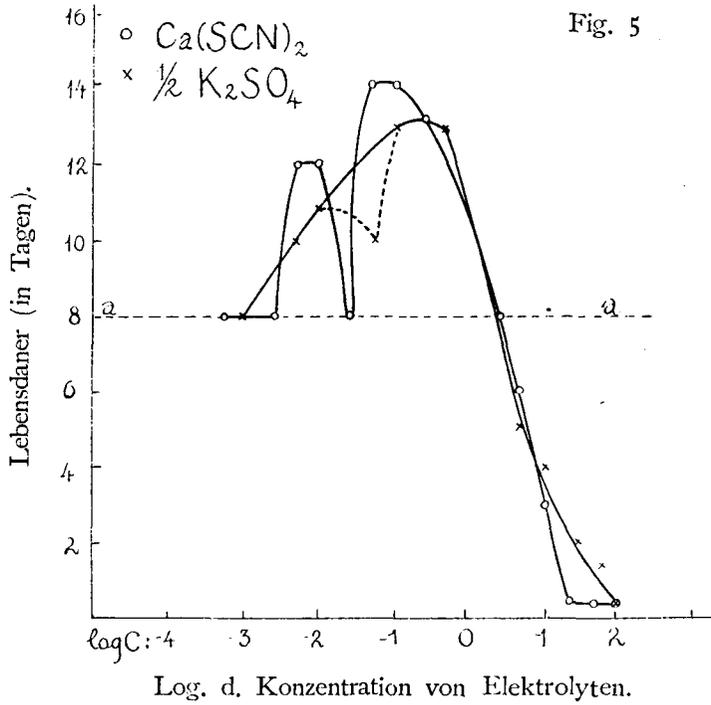
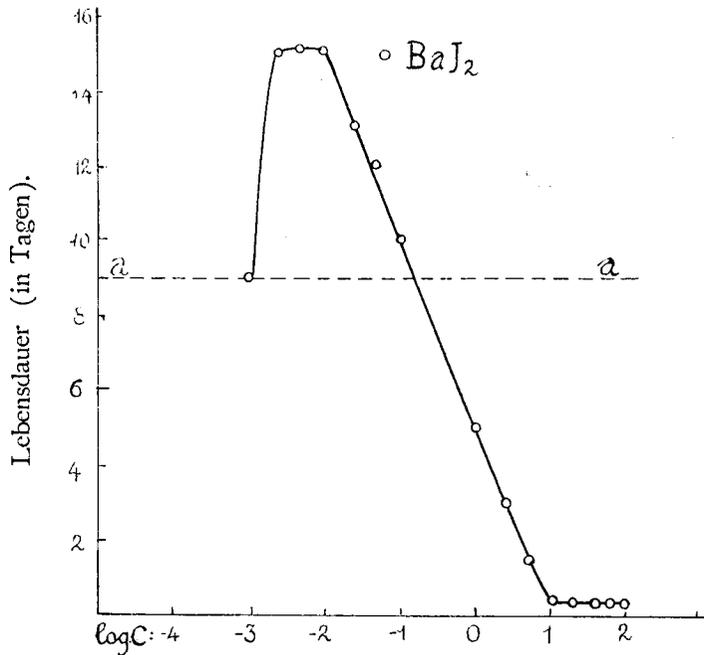


Fig. 7



Log. d. Konzentration von Elektrolyten.

In den Figuren 2 bis 7 sind ebenfalls "Lebenskurven" von dispersoiden Schwefellösungen mit progressiv anwachsender Konzentration von Elektrolyten ausgeführt, nur sind in allen diesen Figuren, bequemlichkeits halber, statt der Werte selbst der Konzentrationen der Elektrolyten, die Logarithmen dieser Werte auf der Abszissenachse abgetragen worden; auf der Ordinatenachse aber, wie vorher,—Tage (1 Tag = 24 Stunden).

Tabelle I.

Wertigkeit.	Chemische Formel.	Lebensverlängerung—in % von der Lebensdauer der dispersoiden Lösungen ohne Zusatz von Elektrolyten.
1	NaCl	29 %
2	CaCl ₂	50 %
"	BaCl ₂	61 %
"	BaJ ₂	67 %
3	CeCl ₃	145 %

Tabelle II.

Wertigkeit.	Chemische Formel.	Lebensverlängerung in %. Erstes Maximum.	Lebensverlängerung in %. Zweites Maximum.
1	NaCl	29 %	Nicht vorhanden.
"	KCNS	43 %	71 %
"	$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	38 %	63 %
2	Ca(CNS) ₂	50 %	75 %

Tabelle III.

Wertigkeit.	Chemische Formel.	Lebensverlängerung in %. Erste Serie der Versuche.	Lebensverlängerung in %. Zweite Serie der Versuche.
1	HCl	67 %	67 %
"	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	67 %	83 %(?) ¹

Tabelle IV.

Wertigkeit.	Chemische Formel.	Konzentration die den Punkten der "Lebenskurven" in der Nahe der Maxima entspricht; <i>in Millimol pro Liter.</i>	
		I Maximum.	II Maximum.
1	NaCl	0,01 - 0,05	Nicht vorhanden.
"	$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	0,01 - 0,05	0,1 - 0,5
"	KCNS	0,01 - 0,05	10
"	HCl	1	Nicht vorhanden.
"	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	1	Nicht festgestellt (?).
2	CaCl ₂	0,005 - 0,01	Nicht vorhanden.
"	BaCl ₂	0,005 - 0,01	" "
"	BaJ ₂	0,005 - 0,01	" "
"	Ca(CNS) ₂	0,005 - 0,01	0,05 - 0,1
3	CeCl ₃	0,0025 - 0,01	Nicht vorhanden.

Die oben ausgeführten Figuren 1 bis 7, und die Tabellen I-IV, wo einzelne erlangte Daten² mit einander verglichen werden können, dürften

¹ Diese Zahl ist etwas zweifelhaft.

² Wir müssen darauf aufmerksam machen, dass man den Zahlen die die Lebensverlängerung der dispersoiden Lösungen in % angeben, keine absoluten Werte zuschreiben darf, wo ja diese Zahlen, je nach den Temperaturbedingungen der Versuche, und ausserdem, natürlich, je nach den ursprünglichen Eigenschaften der dispersoiden Lösungen, Schwankungen unterliegen.

In den Fällen: NaCl, KCNS, CaCl₂ und BaCl₂, wurden die Versuche unter Einhaltung durchaus gleicher Bedingungen durchgeführt; doch z. B. für BaJ₂ (und auch für andere Elektrolyte) wurden andere dispersoide Schwefellösungen genommen; aber jedenfalls zeigte die Lebensverlängerung in % beim BaJ₂ keine grossen Abweichungen von dem Fall des BaCl₂.

genügen, um sich ein klares Bild von der Tatsache zu machen, dass die durch P.P. von Weimarn entwickelten theoretischen Ueberlegungen¹ durch die obigen Versuche mit dispersoiden Schwefellösungen, welche nach der P.P. von Weimarn'schen mechanischen Methode hergestellt worden waren, auch wirklich vollauf bestätigt werden.

Und in der Tat, spricht die Tabelle I in beredter Sprache dafür, dass, mit steigender Wertigkeit der Elektrolyte, auch die Stabilität im Gebiete der Maxima der "Lebenskurven" zunimmt; und auch die Tabelle II bestätigt diese Tatsache, wenn man die Zahlen beachtet die den ersten Maxima der "Lebenskurven" entsprechen.

Die Tabelle III zeigt, dass Säuren in der Art von $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ und HCl nach ihrer Wirkungskraft den zweiwertigen Elektrolyten beinahe gleich kommen, was auch theoretisch zu erwarten war, auf Grund ihrer "Koagulationswerte," und auch wenn man diese letzteren mit dem Hydratationsvermögen dieser Elektrolyte in Zusammenhang stellen wollte.

Und auch P.P. von Weimarn's theoretische Erwartungen bezüglich der Verschiebung nach links der Maxima der "Lebenskurven" der dispersoiden Schwefellösungen mit progressiv sich vergrößerndem Gehalt an Salzen, welche mit steigender Wertigkeit dieser letzteren stattfinden sollte, finden ihre volle Bestätigung in der Tabelle IV; für die einwertigen und zweiwertigen Salze tritt diese Verschiebung sehr scharf hervor; doch für die zweiwertigen und das dreiwertige CeCl_3 ist sie nicht so merklich.

Die Maxima für die "Lebenskurven" von dispersoiden Schwefellösungen mit progressiv ansteigendem Gehalt an $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ und HCl, ebenso wie die "zweiten" Maxima für jene "Lebenskurven" die zwei Maxima aufweisen, befinden sich mehr nach der rechten Seite liegend, als die Maxima der "Lebenskurven" von dispersoiden Schwefellösungen mit progressiv zunehmendem Gehalt an "einwertigen" Salzen, die in ihrer Zusammensetzung keine Schwefelatome enthalten.

Das am weitesten nach rechts vorgerückte Maximum ist das zweite Maximum für die "Lebenskurve" von dispersoiden Schwefellösungen mit progressiv ansteigendem Gehalt an KCNS.

Was wir noch hervorheben möchten ist (siehe Fig. 1—7), dass, für die untersuchten dispersoiden Schwefellösungen, die sogenannten "Koagulationswerte" für die dreiwertigen Elektrolyte kleiner sind als für die zweiwertigen, und für die einwertigen Elektrolyte sind die "Koagulationswerte" am grössten (HCl und $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ haben die

¹ P. P. von Weimarn. Ueber den Einfluss von Zusätzen auf die Lebensdauer dispersoider Lösungen I. Koll.-Zeitschr. 1925.

kleinsten Koagulationswerte aus allen einwertigen Elektrolyten). Mit anderen Worten, es kommt bei der Koagulation von dispersoiden Schwefellösungen, welche nach der P.P. von Weimarn'schen mechanischen Methode hergestellt waren, (im Sinne der Vergrößerung der "Koagulationskraft" der Elektrolyte mit wachsender Wertigkeit derselben), die so- genannte "Schulze'sche Regel" zu Geltung, welche man, allgemein genommen, wie Wo. Ostwald¹ durchaus richtig bemerkte, als "nur eine grobe Ueberschlagsregel" anzusehen hat.

§ 3. SCHLUSS.

Zum Schluss dieser Abhandlung möchten wir folgendes speziell betonen:

1. Die über allen Zweifel experimentell festgelegte Tatsache des Auftretens eines "zweiten" Maximums in den "Lebenskurven" dispersoider Schwefellösungen, unter dem Einfluss der sich darin befindenden KCNS und $\text{Ca}(\text{CNS})_2$, d.h. unter dem Einfluss homochemischer Wechselwirkungen, spricht mit hinlänglicher Beredsamkeit dafür, dass die Adsorptions- und die chemischen Kräfte auch wirklich nach ihrer Natur identisch sind, und sich nur in Intensivität von einander unterscheiden.

Im Fall den wir gerade betrachten, bewirken die homochemischen Wechselwirkungen, indem sie die Art der Orientierung (im Vergleich mit der Art der Orientierung die diese selben Moleküle aufgewiesen haben würden, falls keinerlei homochemische Wechselwirkungen vorhanden gewesen wären) der sich (an jedem gegebenen Augenblick in bestimmter Konzentration) an der Oberfläche der dispersen Schwefelteilchen befindenden KCNS- und $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ -Moleküle verändern, eine Verminderung der Aggregationsgeschwindigkeit der dispersen Teilchen, d.h., mit anderen Worten, sie äussern sich kinetisch (dynamisch).

2. Die Tatsache² dass die "Lebenskurven" für dispersoide Zelluloselösungen in Wasser, mit progressiv anwachsender Konzentration in denselben von Salzen, von ganz identischer Form sind (Maxima im Gebiete der Zehntel und Hundertstel eines Millimols Salzgehalt) mit den "Lebenskurven" dispersoider Schwefellösungen welche Elektrolyte in progressiv ansteigender Konzentration enthalten—wobei diese Identität nicht bloss eine qualitative, sondern sehr nahe an auch eine quantitative ist (so liegt z. B. im Fall des LiCl das Maximum für die "Lebenskurve" für dispersoiden Zelluloselösungen

¹ Wo. Ostwald Koll.-Zeitschr. 26. 81 (1920).

² Siehe: P. P. von Weimarn. Ueber den Einfluss von Zusätzen auf die Lebensdauer dispersoider Lösungen, I. Koll.-Zeitschr. 1925.

in der Nähe von 0,07 Millimol im Liter, und für die dispersoiden Schwefellösungen liegt es: im Fall des NaCl- in der Nähe von 0,05 Millimol, und im Fall des KCl¹ -in der Nähe von 0,075 Millimol im Liter— d.h., die Tatsache der Identität der Form der "Lebenskurven" für chemisch so verschiedene Stoffe wie Schwefel und Zellulose ist, wie wir denken, einleuchtend genug, damit man sich von der Allgemeinheit der Theorie über die es sich oben handelt einen Begriff machen kann.

Und zuletzt, sei in der vorliegenden Abhandlung darauf hingedeutet, dass es ein Irrtum wäre, uns die Meinung zuzuschreiben, es könnten die "Lebenskurven" von keiner anderen Form sein, als nur mit einem oder mit zwei Maxima.

Die "Lebenskurven"², die wohl nichts anderes darstellen, als nur graphische Illustrationen zu den stabilisierenden³ und instabilisierenden Prozessen, die sich in den dispersoiden Lösungen eines gegebenen Stoffes, bei progressiv ansteigender Konzentration in denselben von einem anderen Stoffe, abspielen, können die allerverschiedensten Formen aufweisen.

Aehnlich wie z.B., die Kurven, welche die Aenderungen in der wahren Löslichkeit, in einer gegebenen Flüssigkeit, irgendeines Stoffes, unter dem Einfluss von progressiv anwachsender Konzentration von verschiedenen in diese Flüssigkeit hineingetragenen, ebenfalls wahlöslichen, Stoffen illustrieren, von verschiedener Form sein können.

Dieser Schluss macht sich noch klarer, wenn man sich die Mühe giebt, zu verstehen, dass die Stabilität oder die Lebensdauer der dispersoiden Lösungen zugleich auch von jenen Faktoren oder Variablen abhängig ist, die die Aenderungen in den Werten der Löslichkeit, und in den Werten der Energie mit der die gelösten Moleküle in den wahren Lösungen vom Lösungsmittel festgehalten werden, verursachen (darüber ausführlicher, siehe die Abhandlungen P.P. von Weimarn's über seine "Dispersoidologische Theorie der wahren Lösungen" in der Kolloid-Zeitschrift, **12**, 298 1913)

Auf Grund des Gesagten ist man durchaus nicht berechtigt, zu behaupten, es sollte irgendwelche Formen der "Lebenskurven" dispersoider Lösungen geben, welche unter jeglichen Bedingungen

1 Für diesen Fall ist die "Lebenskurve" hier nicht ausgeführt, denn für die dispersoiden Schwefellösungen wurde sie unter Bedingungen erhalten, die nicht gänzlich mit einander vergleichbar sind.

2 P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 1925.

3 P. P. von Weimarn, Kolloidchem. Beih. **4**, 191 (1913), wo auch die Frage über die Möglichkeit, z. B. sämtliche stabilisierend wirkende Prozesse aufzuzählen, im negativen Sinne beantwortet wird.

unerschütterlich bestehen bleiben; ebensowenig hat man das Recht, den dispersoiden Lösungen etwa welche "Stabilitätsregeln" vorzuschreiben, die für alle Fälle und immer von Geltung sind.

Deswegen sind auch die oben speziell besprochenen "Lebenskurven," also die Kurven mit einem Maximum und mit zwei Maxima, obschon sie tatsächlich die Typen darstellen, der "Lebenskurven" im Allgemeinen, d.h. der Kurven die für dispersoide Lösungen eines beliebigen Stoffes stattfinden,—doch sind sie es nur unter entsprechenden, nicht aber unter beliebigen Bedingungen.

Die Untersuchung der "Lebenskurven" dispersoider, nach der P. P. von Weimarn'schen mechanische Methode hergestellter, Lösungen anderer Stoffe (und speziell—der "positiven" Dispersoide) wird von uns fortgeführt.

Ausserdem wird das Studium ausgeführt, der Veränderungen in den elektrischen Eigenschaften für besondere Punkte (Maxima und Minima) der "Lebenskurven" dispersoider Lösungen.

Die Verfasser dieser Abhandlung machen sich zu einer angenehmen Pflicht, zum Schluss dieses, dem Direktor des Laboratoriums, in dem die vorliegende Arbeit ausgeführt war, Prof. Dr. Y. Osaka, ihren herzlichsten Dank auszusagen.

August 1924.

Kyoto.