

Quantitäten, dar; die Zeitintervalle wachsen also infolge der abnehmenden Diffusionsgeschwindigkeiten.

Die Vorgänge sind selbstverständlich durch verschiedene Nebenerscheinungen, wie Keim- und Konkrementbildung, sehr kompliziert; die Verteilung der Schichten, d. i. der zunehmende Abstand der Schichten und das Anwachsen des

zur Ausbildung einer weiteren Schicht notwendigen Zeitraumes beim Fortschreiten der Reaktion, stimmen im ganzen vorzüglich mit dem, was sich aus den eben entwickelten Betrachtungen ergibt. Wenn auch die hierbei benützte graphische Darstellung keine quantitative oder sonst ganz einwandfreie ist, so ist doch ihre Beweiskraft innerhalb der hier eingehaltenen Grenzen kaum anzufechten.

## Die Bedeutung des Dispersitätsgrades bei Untersuchung der allgemeinen Eigenschaften der Schwefelhydrosole.

Von Sven Odén (Upsala).

(Eingegangen 22. August 1911)

Im Arkiv för Kemi usw.<sup>1)</sup> habe ich die Resultate einiger Untersuchungen über die Einwirkung von Kristalloiden auf kolloiden Schwefel mitgeteilt. Diese Untersuchungen wurden mit amikroskopischen nach M. Raffo<sup>2)</sup> dargestellten Solen ausgeführt.

Später wurde von mir<sup>3)</sup> die große Bedeutung des Dispersitätsgrades speziell bei der Koagulation festgestellt, und es wurde eine auf diese Beobachtungen gegründete Methode mitgeteilt, wodurch es gelang, eine aus Teilchen verschiedener Größe bestehende kolloide Schwefel-lösung in eine Reihe von Fraktionen zu zerlegen, deren ultramikroskopische Eigenschaften und allgemeine Verhältnisse auf eine für jede Fraktion ziemlich gleichkörnige Beschaffenheit deutete, während von Fraktion zu Fraktion der Dispersitätsgrad und die Empfindlichkeit gegen den Koagulator antipar zu einander standen.

Folgende Untersuchungen beabsichtigen zunächst, die Bedeutung des Dispersitätsgrads für die allgemeinen Untersuchungen näher festzustellen.

### I. Gleichkörnige und ungleichkörnige disperse Systeme.

Für ein disperses System, dessen Teilchen in bezug auf die Dimensionen sowohl untereinander als im Verhältnis zur mittleren Teilchengröße bedeutende Variationen zeigen, habe ich die Bezeichnung *ungleichkörnig dispers* benutzt, während in einem *gleichkörnig dispersen* System die Dimensionen der einzelnen

Teilchen nicht oder nur wenig von der mittleren Teilchengröße abweichen<sup>4)</sup>.

Eine absolut gleichkörnige kolloide Lösung dürfte im allgemeinen nicht existieren und eine scharfe Grenze zwischen gleichkörnig dispersen Systemen einerseits und ungleichkörnig dispersen Systemen andererseits läßt sich schwerlich in der Praxis ziehen; die benutzte Unterscheidung entspricht jedoch zwei verschiedenen Typen disperser Systeme, deren Eigenschaften in vieler Hinsicht verschieden sind. Ein experimentelles Kriterium der gleichkörnigen Beschaffenheit eines Sols findet sich unter IV und V wieder.

Das Beispiel eines ungleichkörnigen Sols findet man in der sog. „Wackenroder'schen Flüssigkeit“, welche man durch Einleiten von Schwefeldioxyd in H<sub>2</sub>S-Wasser erhält. Dieser Flüssigkeit bediente ich mich als Ausgangsmaterial zur Darstellung der oben erwähnten Fraktionsreihe. Die schließlich erhaltenen Fraktionen sind Beispiele gleichkörnig disperser Sole.

Gelingt es durch irgend ein Mittel jene Teilchen zu entfernen, deren Dimensionen am meisten von der mittleren Teilchengröße abweichen, so geht das ungleichkörnige disperse System in ein gleichkörniges über, während aus den gleichkörnigen Solen mit verschiedenem Dispersitätsgrad beim Vermischen ein ungleichkörnig disperses System entsteht. Je nach dem Dispersitätsgrad der verwendeten Sole bekommt das auf solche Weise synthetisierte ungleichkörnige System eine gewisse charakteristische Beschaffenheit.

<sup>1)</sup> Arkiv för Kemi etc. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad. i Stockholm 3, Nr. 31 ref. im Zentralblatt 1910, 2, 1022.

<sup>2)</sup> M. Raffo, Koll.-Zeitschr. 2, 358 (1908).

<sup>3)</sup> Koll.-Zeitschr. 8, 186 --193 (1911).

<sup>4)</sup> Als international brauchbare Bezeichnungen könnte man *anisopsegmatisch* und *isopsegmatisch* verwenden; *psema* = Partikel, kleines Teilchen.

Ich habe mehrere Typen solcher Systeme untersucht und werde unten Näheres über dieselben berichten.

## II. Ueber die Darstellung gleichkörniger und ungleichkörniger Hydrosole des Schwefels.

Wenn in einem bestimmten System die Bedingungen für das Erscheinen einer neuen Phase derart sind, daß diese neue Phase im fein zerteilten Zustand erscheint, m. a. W. ein disperses System entsteht, so zeigen die Teilchen der dispersen Phase gewöhnlich mehr oder weniger große Abweichungen von der mittleren Teilchengröße des Systems. Durch die größere Löslichkeit der kleineren Teilchen wachsen ja die größeren auf Kosten der kleineren, wodurch der Dispersitätsgrad stets vermindert wird. Ist die Löslichkeit der dispersen Phase im Dispersionsmittel gering, so braucht dies sehr lange Zeit, und aus von mir ausgeführten ultramikroskopischen Beobachtungen scheint hervorzugehen, daß amikroskopische Teilchen in Gegenwart größerer Teilchen praktisch genommen unbegrenzte Zeit beständig sind.

Sowohl beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in  $\text{H}_2\text{S}$  als beim Zerlegen von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehen Teilchen, deren Größe von Amikronen bis zu mehreren  $\mu$  variiert. Die letzteren sinken selbstverständlich bald zu Boden.

Die auf diese Weise erhaltenen Sole sind also ungleichkörnig und die Teilchengröße reicht über ein größeres Gebiet. Um aus einem solchen Sol gleichkörnige Sole zu bekommen, kann man sich der verschiedenen Empfindlichkeit der Teilchen gegenüber Koagulatoren bedienen. Ueber diese Zerlegung in Fraktionen habe ich schon in dieser Zeitschrift berichtet<sup>6)</sup>.

Um zuletzt bei einer solchen Fraktion jene Teilchen zu entfernen, welche größere Abweichungen vom Mittelwert zeigen, verfährt man am zweckmässigsten auf folgende Weise.

In einer Probe macht man eine ungefähre Bestimmung des Fällungswertes des Koagulators, hier  $\text{NaCl}$ , und setzt dann so viel vom Koagulator zur Hauptlösung, daß die Konzentration des Koagulators um ein wenig unter diesem Werte bleibt, läßt sie dann einige Zeit stehen und zentrifugiert sodann die Flüssigkeit kräftig, wobei die größeren Teilchen sich als Koagulum absetzen. Man entfernt dieses Koagulum, steigert dann die Konzentration des Koagulators ein wenig, damit die Hauptmenge des Schwefels

niederschlägt. Die kleinsten Teilchen verbleiben nun in der Flüssigkeit, welche entfernt wird, wonach das Koagulum mit so viel Wasser versetzt wird, daß ein Sol von gleicher S-Konzentration wie im Anfang entsteht.

Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Verfahrens bekommt man ein praktisch genommen gleichkörniges Sol.

Durch Variation der Temperatur bei konstanter Konzentration des Koagulators, durch Zusatz kleiner Mengen Säuren usw. kann dieses Verfahren auf mannigfache Weise modifiziert werden.

Durch die von The Svedberg<sup>6)</sup> verwendete Vorbehandlung, wodurch er seine amikroskopischen Schwefelhydrosole ins Gleichgewicht mit einer Kristalloidlösung setzte, erhält man auch gleichkörnige Sole.

The Svedberg koagulierte mehrmals mit einer Salzlösung gegebener Konzentration, löste das Koagulum in Wasser, wobei „ungelöster“ Schwefel abgetrennt wurde usw.

Dieser „ungelöste“ Schwefel enthielt wahrscheinlich wenigstens im Anfang Spuren der wenig dispersen Fraktionen, während die hoch dispersen Fraktionen in der Flüssigkeit verblieben.

Werden zwei oder mehrere gleichkörnige Sole verschiedenen Dispersitätsgrads mit einander vermischt, so bekommt man ungleichkörnige Sole verschiedener Zusammensetzung je nach Konzentration und Teilchengröße der verwendeten Sole, wobei die Teilchengröße des synthetisierten Systems sich um die entsprechenden Werte angehäuft hat. Sind diese Werte weit von einander getrennt, so besitzen solche Sole Eigenschaften, die in vieler Hinsicht von den direkt dargestellten ungleichkörnigen Solen verschieden sind.

## III. Die Gültigkeit des von Svedberg aufgestellten Exponentialgesetzes für gleichkörnige Sole kleinen Dispersitätsgrades.

Wird ein Schwefelhydrosol mit einer Salzlösung z. B. mit  $\text{NaCl}$  versetzt, so schlägt ein Teil des Schwefels als Koagulum nieder. Dieses System ist reversibel in solcher Weise, daß bei Temperatursteigerung das Gleichgewicht Hydrosole + Koagulator  $\rightleftharpoons$  Koagulum + Dispersionsmittel gegen links verschoben wird, m. a. W. das Koagulum zeigt eine größere Löslichkeit im Dispersionsmittel bei steigender Temperatur. The Svedberg<sup>7)</sup>, welcher zuerst dieses Gleich-

<sup>6)</sup> Loc. cit. 1911.

<sup>6)</sup> Koll.-Zeitschr. 4, 49—55 (1909).

<sup>7)</sup> Loc. cit. 1909.

gewicht untersuchte, fand für amikroskopische Sole folgendes:

Setzt man die Temperatur in C-Graden gleich  $t$ , die entsprechende Konzentration des Schwefels in Prozent gerechnet gleich  $S$ , so gilt die Beziehung

$$S = e^{k(t-t_0)}$$

wo  $e$  die Basis des natürlichen Logarithmen-systems ist und  $k$  und  $t_0$  zwei das System charakterisierende Konstanten sind. Von diesen Konstanten zeigte  $t_0$  ein schnelles Zunehmen bei wachsender Konzentration des Koagulators im Dispersionsmittel. Die Konstante  $k$  war von der Natur der Anionen unabhängig und zeigte eine schwach abnehmende Tendenz bei wachsender Konzentration des Koagulators.

Die Gültigkeit dieses Gesetzes auch für ein Sol mit großen Teilchen, vorausgesetzt daß dasselbe annähernd gleichkörnig ist, habe ich durch folgende Untersuchung festgestellt.

Als Ausgangsmaterial diente ein gleichkörniges Sol, dessen Darstellungsmethode soeben beschrieben wurde.

Bei einer Konzentration von 0,1 Proz. Schwefel noch milchig und undurchsichtig zeigte dieses bei ultramikroskopischer Analyse deutlich sichtbare Teilchen und völlige Abwesenheit eines amikroskopischen Lichtkegels. Eine Teilchengrößebestimmung ergab für den Teilchendiameter den Wert  $265 \mu\mu$ , dieser Wert ist jedoch wegen des schwachen Reflexionsvermögens der Teilchen recht unsicher und sicherlich zu groß.

Da das Sol Spuren von Säuren enthält, wurde es mehrmals mit NaCl koaguliert, bis die über dem Koagulum stehende Lösung neutrale Reaktion zeigte. Das Koagulum wurde dann in warmem Wasser gelöst und von dem so gereinigten Sol wurden 50 ccm in eine dünnwandige Glasflasche mit eingeschlif-fenem Stöpsel eingeführt und in einen Ostwald-schen Termostaten eingebracht. Ich ließ dann bei verschiedenen Temperaturen das Gleichgewicht zwischen Koagulum und Sol sich einstellen.

Die Konzentrationsbestimmungen wurden durch Abpipettieren eines gewissen Volumens des Sols ausgeführt. Dieses wurde dann in einer Schale aus geschmolzenem Quarz auf dem Wasserbade eingeeengt, sodann folgten Erhitzen in dem Trockenschranke bei  $115 - 120^\circ$ , Wägen der Trockensubstanz, vorsichtiges Verbrennen des Schwefels und Ueberführen des Rückstandes in Sulfat durch konzentrierte  $H_2SO_4$ . Aus dem Gewicht des geglühten Sulfats wurde

dann die NaCl-Menge in der Trockensubstanz berechnet und durch Subtraktion die Schwefelmenge in der Probe bestimmt.

Die Resultate finden sich in Tabelle I wieder. Für den berechneten Wert der S-Konzentration zeigt sich die Formel  $S = e^{1,038(t-14,5^\circ)}$  völlig verwendbar.

Tabelle I

Gleichkörniges Sol + NaCl. Die NaCl-Konzentration für  $S = 0$ .  $0,101$  normal.  $\alpha^*) = 0,02486$ ;  $\beta^*) = 0,02781$ ;  $A^*) = 0,59$

Temp. Grad	S-Konzentration pro 100 ccm Sol		NaCl-Konzentr. pro 100 ccm Sol		Diff. NaCl ber. gef.
	gefund. g	berech. g	gefund. g	berech. g	
17,5	22,23	22,51	1,14	1,15	+ 0,01
17	14,00	13,40	0,93	0,93	+ 0
14,9	1,53	1,62	0,62	0,63	+ 0,01
11,5	0,05	0,04	0,60	0,59	- 0,01
10	0,01	—	0,60	0,59	-- 0,01

\*)  $A$  bedeutet hier die Salzkonzentration des Dispersionsmittels; die Salzkonzentration im Sol läßt sich nach einer Formel  $y = A + \alpha S$  berechnen. Näheres hierüber, sowie die Bedeutung von  $\beta$ , wird im Abschnitt VI mitgeteilt.

#### IV. Einfluß des Dispersitätsgrades und der Salzkonzentration auf die Konstanten des Exponentialgesetzes bei gleichkörnigen Solen.

Weitere Untersuchungen, welche mit gleichkörnigen Solen verschiedenen Dispersitätsgrades vorgenommen sind, bestätigen die Gültigkeit des von The Svedberg aufgestellten Exponentialgesetzes  $S = e^{k(t-t_0)}$ .

Eine eingehende Besprechung dieser Untersuchungen, sowie eine Darlegung des experimentellen Materiales, wird später an anderer Stelle publiziert werden. Als eine Zusammenfassung der wichtigsten Resultate möge hier folgende Zusammenstellung dienen:

1. Bei konstanter Salzkonzentration des Dispersionsmittels zeigen die Konstanten  $t_0$  und  $k$  antihabes Verhalten gegen den Dispersitätsgrad. Bei wachsender Dispersität nimmt  $t_0$  bedeutend schneller ab als  $k$ .
2. Bei konstantem Wert des Dispersitätsgrades zeigt sich  $t_0$  symbar zur Konzentration des Koagulators im Dispersionsmittel, während  $k$  sich fast konstant zeigt, jedoch mit abnehmender Tendenz.
3. Zusatz von Säuren in nicht allzugroßen Konzentrationen verursachen Abnahme von  $t_0$ , während  $k$  unverändert bleibt.

4. Für ungleichkörnige Sole kann das Exponentialgesetz nicht direkt verwendet werden und die Gültigkeit desselben über das ganze Temperaturgebiet, welches für das vollständige Auflösen des Koagulums im Dispersionsmittel notwendig ist, bietet ein Kriterium für die gleichkörnige Beschaffenheit des Sols.

V. Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht ungleichkörniger Sole.

Nehmen wir an, daß in einem gleichkörnigen System durch Temperatursteigerung alles Koagulum in Lösung gebracht wird und, daß die so erreichte Schwefelkonzentration C Proz. ausmacht. Bei weiterer Steigerung der Temperatur gibt es kein Koagulum mehr zu lösen, sondern die Schwefelkonzentration behält konstanten Wert. Die Kurve OBC (Fig. 1) möge dieses System, der Gleichung  $x = e^{k_1(t-t_1)}$  entsprechend, vorstellen.

Stellen wir uns nun in diesem System noch ein Koagulum eines weniger dispersen Sols ebenfalls von gleichkörniger Beschaffenheit vor, welches an und für sich bei vollständiger Lösung ein Sol von F Proz. Schwefel ergibt, und lassen wir die Kurve OEF dieses System, der Gleichung  $y = e^{k_2(t-t_2)}$  entsprechend, repräsentieren, so würde, vorausgesetzt, daß die Gegenwart der einen dispersen Phase keinen Einfluß auf die andere ausübte, für das zusammengesetzte System die Gleichung

$$S = x + y = e^{k_1(t-t_1)} + e^{k_2(t-t_2)}$$

gelten.

Je nach den speziellen Werten von C, F,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ , entstehen Kurven verschiedenen Aussehens; für das betreffende System die Kurve OHJ.

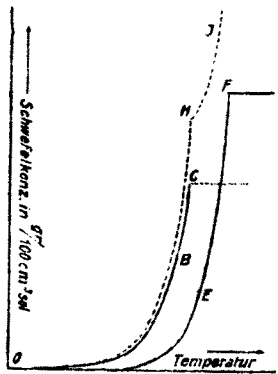


Fig. 1

Durch Synthese habe ich mehrere derartige Sole dargestellt, deren Temperaturkurven dann untersucht wurden. In Tabelle 2 und 3 sind einige der Resultate mitgeteilt, deren graphische Darstellung in Figur 2 wiedergegeben ist<sup>6)</sup>.

Tabelle 2

Ungleichkörniges Sol, aus zwei amikroskopischen Fraktionen bestehend. NaCl-Konz. für S=0. 0,279 normal.  $\alpha = 0,03432$ ;  $\beta = 0,04247$ ; A = 1,63

Temperatur Grad	Analysen: pro 100 ccm Sol		NaCl ber.	Diff. ber.- gef.
	S g	NaCl g		
34,3	11,55	2,03	2,04	+ 0,01
32,2	9,52	1,93	1,96	+ 0,03
29,0	9,11	1,91	1,95	+ 0,04
24,7	5,42	1,86	1,82	- 0,04
18,5	0,73	1,68	1,66	- 0,02
14,6	0,13	1,63	1,63	+ 0
8,0	—	1,65	1,63	- 0,02

Tabelle 3

Ungleichkörniges Sol, aus amikroskopischen Fraktionen bestehend + ultramikroskopischer Fraktion. NaCl-Konz. für S = 9 Proz. 0,325 n. für S=0. 0,2 n.  $\alpha$  und  $\beta$  sind variabel.

Temperatur Grad	Analysen: pro 100 ccm Sol	
	S g	NaCl g
40,0	16,30	2,03
38,5	16,22	2,03
34,9	12,99	1,99
34,0	11,46	1,96
30,0	9,86	1,92
20,0	9,45	1,91
17,4	9,25	1,90
15,6	9,11	1,91
9,5	8,57	1,92
7,0	6,51	1,79
4,6	4,24	1,58

Die der höchst dispersen Fraktion entsprechende Fortsetzung der Exponentiallinie ist in Figur 2 gestrichelt wiedergegeben. Durch Verwenden mehrerer gleichkörniger Sole kann man natürlich verwickeltere Systeme bekommen.

Ein spezieller Fall möge hier näher betrachtet werden. Nehmen wir an, daß in einem gewissen Volumen des Dispersionsmittels mit einer geeigneten Konzentration des Koagulators

<sup>6)</sup> Die scharfen Knickpunkte in Figur 2 wurden nur durch graphische Extrapolation ungefähr bestimmt, da eine exakte Messung derselben schwierig ist.

die Koagula  $n$  gleichkörnige Fraktionen eingeführt sind und, daß ferner diese Koagula der Gewichtseinheit gleich sind, wodurch die totale Konzentration des Systems bei vollständiger Auflösung der Koagula gleich  $n$  wird.

Nehmen wir ferner an, daß der Dispersitäts-

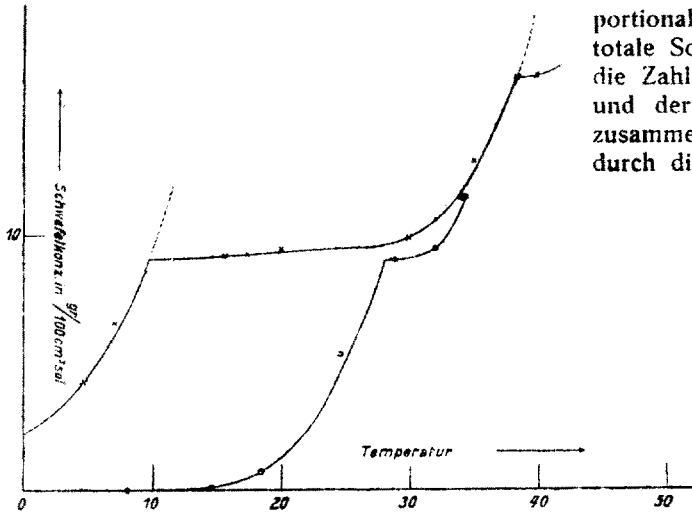


Fig. 2

grad der Fraktionen derart ist, daß die Konstanten  $t_0$  eine arithmetische Reihe bilden

$$\Theta, \Theta + b, \Theta + 2b, \dots, \Theta + (n-1)b$$

und, daß für sämtliche Fraktionen  $k$  konstanten Wert besitzt. Dies ist in Wirklichkeit nie erfüllt; aber da  $k$  bedeutend langsamer als  $t_0$  variiert, kann für nicht allzugroßes Temperaturintervall diese Voraussetzung gemacht werden.

Lassen wir nun das System sich bei der Temperatur  $\Theta - b$  befinden und zwar derart, daß für kleinere Temperaturwerte die S-Konzentrationen der höchst dispersen Fraktion vernachlässigt werden können. Es sei angenommen, daß eben bei  $\Theta - b$  jenes Koagulum sich aufzulösen beginnt, um bei  $\Theta$  vollständig gelöst zu sein, da die S-Konzentration ja nun den Wert 1 erreicht hat (Kurveanteil ob, Figur 3).

Bei  $\Theta$  beginnt die nächste Fraktion sich aufzulösen, bei  $\Theta + b$  die dritte und so fort. In jedem Temperaturintervall nehmen wir an, daß die Partialkonzentration der folgenden Fraktionen vernachlässigt werden kann. Die Konzentrationskurve erhält somit ein periodisches Aussehen und wird aus miteinander verbundenen Exponentialzweigen zusammengesetzt.

Sollte diese letzte Voraussetzung nicht völlig erfüllt sein, sondern eine Fraktion sich früher aufzulösen beginnen, ehe die vorhergehende völlig in Lösung gegangen ist, so wird dies

eine Aenderung in der Gestalt jedes Kurventeiles verursachen (z. B. die Gestalt  $oa$  statt  $ob$ ), die Spitzen werden abgestumpft und kommen einander näher, aber die Periodizität wird bestehen bleiben.

Läßt man nun die Zahl der Fraktionen wachsen und die Größe jeder Fraktion in proportionaler Weise sich vermindern, wobei die totale Schwefelmenge dieselbe verbleibt, wird die Zahl der Exponentialzweige sich vermehren und der Ort der Spitzen mit der Kurve zusammenfallen. Der Ort der Spitzen kann durch die Gleichung

$$\frac{y}{x} = \frac{1}{b} \quad \therefore y = \text{Konst.} \cdot x$$

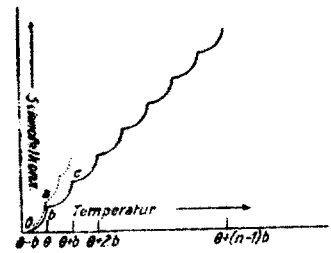


Fig. 3

formuliert werden, wonach somit die Konzentrationskurve durch eine Gerade dargestellt werden sollte.

In der vorstehenden Ableitung ist für die verschiedenen Fraktionen  $k$  als konstant angenommen, in Wirklichkeit jedoch nimmt  $k$  mit abnehmendem Dispersitätsgrad (höhere Temperatur) zu, wodurch eine gegen die Abszissenachse schwach konvexe Linie entsteht.

Ein solches System habe ich experimentell dargestellt durch Vermischen einer Reihe von Fraktionen mit zunehmendem Dispersitätsgrad.

In Tabelle 4 und Figur 4 ist dieses System wiedergegeben.

Aus der Figur ist ersichtlich, daß die Zahl der Fraktionen unzureichend war, weshalb eine gewisse Oszillation sich geltend macht.

Ein solches ungleichkörniges Sol, wo zwischen gewissen Grenzwerten alle möglichen Werte der Teilchengröße in gleicher Menge repräsentiert sind, kann als gleichförmig anisopsegmatisch bezeichnet werden. Für ein solches Sol ist die Konzentration eine beinahe lineare Funktion der Temperatur.

Wenn dagegen eine gewisse Teilchengröße auf Kosten der übrigen sich geltend macht, bekommt die Konzentrationskurve eine Ausbiegung und nach Maßgabe dieses Ueberschusses

Tabelle 4  
Gleichförmig anisopsegmatisches Sol.  
NaCl-Konz. für S = 0  
0,188 normal  $\alpha = 0,0303$   $\beta = 0,0358$  A = 1,10

Temperatur Grad	Analysen: pro 100 ccm Sol		Na Cl ber.	Diff. ber.—gef.
	S g	Na Cl g		
40,0	16,55	1,53	1,60	+ 0,07
37,6	15,36	1,55	1,57	+ 0,02
35,0	13,66	1,54	1,51	- 0,03
33,0	11,16	1,44	1,44	± 0,00
30,8	10,55	1,39	1,42	+ 0,03
29,9	10,21	1,40	1,41	+ 0,01
28,5	9,80	1,39	1,40	+ 0,01
27,2	8,28	1,32	1,35	+ 0,03
25,0	7,36	1,34	1,33	- 0,01
23,0	6,76	1,32	1,30	- 0,02
20,0	5,52	1,30	1,27	- 0,03
18,0	4,30	1,24	1,23	- 0,01
15,0	3,30	1,22	1,20	- 0,02
9,0	0,51	1,15	1,12	- 0,03
4,9	0,10	1,11	1,10	- 0,01

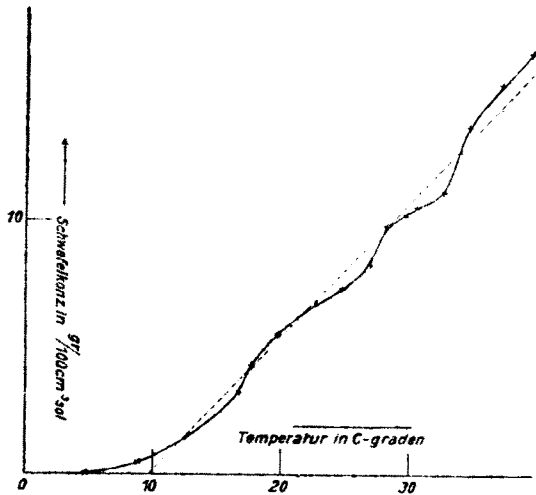


Fig. 4

geht die Gerade in eine Exponentiallinie über, wobei das System gleichkörnig wird.

Das eingehende Studium der Kurve, welche den Zusammenhang zwischen Schwefelkonzentration und Temperatur angibt, gewährt uns somit ein Mittel nachzuforschen, ob die Hauptmenge der Teilchen einander gleich (äquidimensional) sind. Ist dies nicht der Fall, so kann eine Untersuchung der Kurve die relative Verteilung der verschiedenen Teilchengrößen zutage fördern.

VI. Die Reversibilität der Koagulation bei Verwendung von NaCl als Koagulator.

Eine Voraussetzung für die Gültigkeit obiger Schlussfolgerungen ist die völlige Reversibilität

bei der Auflösung des Koagulums, das heißt, daß die Teilchengröße durch Ausflockung und nachfolgende Auflösung nicht verändert wird. Daß dies beim Verwenden von Salzen von nicht allzu großem Fällungsvermögen in Wirklichkeit zutrifft, scheint aus den folgenden Untersuchungen hervorzugehen.

Von den in meinem früheren Aufsatz mit 1, 2, 3 bezeichneten Fraktionen wurden einprozentige Lösungen mit NaCl koaguliert und dann durch Auflösen des Koagulums wieder Lösungen fast gleicher Konzentration hergestellt.

Zwecks ultramikroskopischer Untersuchung wurden nun sowohl die ursprünglichen als die durch Auflösung von Koagulums erhaltenen Lösungen in gleicher Weise verdünnt, wonach Teilchenbestimmungen in gewöhnlicher Weise ausgeführt wurden<sup>9)</sup>.

Die Konzentration der letzteren Lösungen wurde durch erneute Analyse bestimmt.

Zu erwähnen sei, daß der Präzisionsspalt bei den zwei Untersuchungsserien unverändert blieb.

Tabelle 5

Fraktion	Vor der Koagulation			Nach einmaliger Koagulation und nachher folgender Auflösung		
	1	2	3	1	2	3
Konzentration bei d. Teilchengrößenbestimmung in Proz.	$\frac{48}{20}$	$\frac{1}{51}$	$\frac{1}{102}$	$\frac{48}{20}$	$\frac{87}{5100}$	$\frac{91}{10200}$
Anzahl d. Teilchen pro $384 \mu^3$ ; Mittelwert der Einzelbestimmungen 1-50	1,98	2,40	3,50	1,88	2,30	3,50
Anzahl d. Teilchen pro $384 \mu^3$ ; Mittelwert der Einzelbestimmungen 51 bis 100	2,12	2,54	3,40	1,76	2,14	4,12
Anzahl d. Teilchen pro $384 \mu^3$ ; Mittelwert der Einzelbestimmungen 1 bis 100	2,05	2,48	3,45	1,82	2,22	3,81
Durchmesser des sphärisch gedachten Teilchens in $\mu^2$	338	308	218	351	304	205

<sup>9)</sup> Siehe meinen früheren Aufsatz in der Koll.-Zeitschr. 8, 191 (1911). Die Untersuchungen wurden in unmittelbarem Anschluß an die in Tabelle 2 mitgeteilten Versuche durchgeführt.

Die Untersuchungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die Uebereinstimmung der Werte der Teilchengröße vor und nach einmaliger Koagulation mit darauffolgender Auflösung scheinen mir in Anbetracht der Unsicherheit der Bestimmungsmethoden recht gut.

Es scheint somit, als ob bei reversibler Koagulation die Teilchen nur aneinander haften, ohne zu verschmelzen (Aggregationsprozeß).

Daß beim Verwenden größerer Konzentrationen speziell von stark koagulierenden Salzen dies nicht der Fall ist, wird in einer späteren Mitteilung näher dargelegt werden.

### VII. Einfluß des Dispersitätsgrades auf das Salzbindungsvermögen des Koagulums.

Die Konzentrationsverminderung, welche ein Schwefelhydrosol bei Abkühlung dadurch erleidet, daß eine gewisse Menge Koagulum sich ausscheidet, rührt von dem im Dispersionsmittel aufgelösten Salz her. Für ein gleichkörniges Sol habe ich nun gefunden, daß beim Uebergang einer gewissen Menge Schwefel von Sol zum Koagulum eine proportionale Salzmenge gebunden wird.

Bezeichnet  $A$  die Salzkonzentration des Dispersionsmittels und  $\beta$  die von der Gewichtseinheit Schwefel gebundene, als konstant gefundene Salzmenge, so erhält man bei Temperatursteigerung und dadurch bedingte Auflösung des Koagulums die Salzkonzentration des Sols als lineare Funktion der Schwefelkonzentration folgendermaßen:

Für  $S=0$  gibt ein zwecks Konzentrationsbestimmung herausgenommenes Volumen bei Analyse die Salzkonzentration  $A$  an. Wird nun eine gewisse Schwefelmenge aufgelöst, so muß auf das Volumen der Schwefelteilchen Rücksicht genommen werden, und zwar bleibt die Konzentration  $A$  nicht unverändert, sondern vermindert sich dadurch, daß in dem für Konzentrationsbestimmung herausgenommenen Volumen ein Teil des Dispersionsmittels durch Schwefelteilchen ersetzt ist.

Ist die Konzentration des Schwefels  $S$  g pro 100 ccm Sol, und setzen wir das spezifische Gewicht des Schwefels der Einfachheit wegen

gleich 2, so erhält man statt  $A$  den Wert  $A \left( \frac{100 - S/2}{100} \right)$ .

Kommt nun die vom Koagulum gebundene Salzmenge  $\beta \cdot S$  dazu, so bekommt man zwecks Bestimmung der Salzkonzentration  $y$  die Gleichung

$$y = A \left( \frac{100 - S/2}{100} \right) + \beta S$$

$$= A + \left( \beta - \frac{A}{200} \right) S$$

Nun ist in den oben beschriebenen Versuchen  $A$  konstant und die Gleichung erhält die einfache Form

$$y = A + \alpha S, \text{ wo } \alpha = \beta - \frac{A}{200}$$

$$\therefore \beta = \alpha + \frac{A}{200}$$

In Tabelle 1 sind diese nach der soeben besprochenen Gleichung berechneten Salzmenge und die experimentell gefundenen einander gegenüber gestellt und zeigen innerhalb der Fehlergrenzen gute Uebereinstimmung.

Versucht man für das der Tabelle 3 entsprechende ungleichförmige Sol die lineare Formel zu verwenden, so findet man, daß  $\beta$  nicht konstant ist. Dasselbe geht durch Vergleich der Veränderlichkeit von Diff. NaCl ber. — gef. in Tabelle 2 und 4 hervor. Auch ein Vergleich zwischen den Werten von  $\beta$  in Tabelle 1 und 2 zeigt, daß je größer der Dispersitätsgrad ist, um so größere Salzmenge vom Koagulum gebunden werden.

Wenn ein ungleichkörniges Sol koaguliert wird, bindet daher das Koagulum im Anfang weniger Salz, als gegen das Ende, wo die höchst disperse Phase koaguliert<sup>10)</sup>.

\* \* \*

Eine Untersuchung über die Verwendbarkeit der im vorstehenden entwickelten Gedanken und experimentellen Befunde auch für andere reversible Sole, speziell die Eiweißstoffe, ist von mir in Angriff genommen.

Upsala (Schweden), August 1911.

Chemisches Universitätslaboratorium.

<sup>10)</sup> Vgl. die variable Zusammensetzung mancher reversiblen Koagula der Eiweißstoffe.