

## 559. A. Lottermoser und P. Maffia:

## Ein neuer Beweis für das Bestehen eines Adsorptionsgleichgewichtes in Hydrosolen.

(Eingegangen am 26. November 1910.)

A. Dumanski<sup>1)</sup> hatte darüber Versuche angestellt, wie sich im Grahamschen Eisenoxydsol verschiedene Elektrolyte, besonders  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , zwischen Eisenoxyd und die dieses umgebende wäßrige Lösung verteilen. Leitfähigkeitsmessungen, aus denen er unter der Annahme, daß die Kolloidteilchen selbst keine Leitfähigkeit besitzen, die Konzentrationen gelöster Substanz berechnet hatte, hatten ihn zu dem Resultate geführt, daß das Verhältnis  $\frac{c_1}{c_2}$ , wo  $c_1$  die Konzentration an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Kolloid,  $c_2$  die Konzentration in der wäßrigen Lösung bedeutet, keinen konstanten Wert für verschiedene Zusätze an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  besitzt. Kürzlich hat nun Wo. Ostwald<sup>2)</sup> die Resultate Dumanskis daraufhin geprüft, ob diese Inkonzanz darauf beruht, daß hier eine Adsorption vorliegt, und hat in der Tat die Gültigkeit des Adsorptionsgesetzes  $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{n}}$  nachweisen können. Er weist mit Recht auf die große Bedeutung dieses Befundes für die gesamte Theorie der Kolloide hin. Bereits vor ihm hatte aber H. Freundlich<sup>3)</sup> aus einigen wenigen analytischen Daten, die in Duclauxs<sup>4)</sup> Arbeiten über die Filtration des Eisenoxydsols durch Kollodium enthalten sind, das gleiche Resultat herausgerechnet.

Wir sind nun geradezu mit der Absicht an die Nachprüfung der Duclauxschen Filtrationsmethode herangetreten, um sie für den Fall, daß sie einwandfrei befunden wurde, zu dem Versuche zu benutzen, die Gültigkeit des Adsorptionsgesetzes auch für Hydrosole, speziell das Grahamsche Ferrioxysol, auf analytischem Wege zu erweisen. Denn da die Annahme, daß jedes Hydrosol ein heterogenes zweiphasiges Gebilde ist, durch optische Untersuchungen als hinreichend gestützt angesehen werden muß, so folgt daraus, daß, wenn der in der einen Phase gelöste Stoff in der anderen praktisch nicht löslich ist, so daß der einfache Henrysche Verteilungssatz keine Gültigkeit haben kann, das Adsorptionsgesetz den Tatsachen gerecht

<sup>1)</sup> Koll.-Ztschr. 1, 281 [1006]; 2. Suppl.-Heft 1, XVIII [1907].

<sup>2)</sup> Gedenkbock van Bemmelen S. 266—274.

<sup>3)</sup> Capillarchemie S. 322.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 143, 296 [1906].

werden muß. Der eine von uns<sup>1)</sup> hatte früher aus zwei Gründen Bedenken gegen die theoretische Ausdeutung der Duclauxschen Kollodiumfiltration erhoben. Einmal lag die Befürchtung nahe, daß die kolloide Membran unkontrollierbare Einwirkungen auf das zu filtrierende Hydrosol ausüben könnte, und zweitens mußte durch Duclauxs Bezeichnung Partikelchen oder Micellen Nägellis der Irrtum entstehen, als ob damit die Teilchen des Hydrosols gemeint seien. Indessen wird dieses zweite Bedenken sofort hinfällig, wenn man beachtet, daß Duclaux als »Micellen« die Teilchen des Hydrosols »samt dem ganzen Gefolge von Ionen und Molekülen, welche es fixiert oder um sich herum anzieht«<sup>2)</sup>, verstanden wissen will. Das heißt aber eigentlich nichts anderes, als daß die Micellen ein Adsorptionskomplex sind, während die intermicellare Flüssigkeit die Lösung, die sich mit dem Adsorptionskomplex im Gleichgewichte befindet, sein würde. Es scheint fast, als habe Duclaux diese letztere Folgerung selbst nicht gezogen, wenigstens ist sie nirgends in seinen Arbeiten zu finden, sonst hätte er sicher geprüft, ob das Adsorptionsgesetz auf das Gleichgewicht zwischen Teilchen und Lösung anwendbar ist. Vielmehr ist er darauf ausgegangen, den osmotischen Druck und die Leitfähigkeit der Micellen durch ihre mit Hilfe der Kollodiummembran bewirkte Trennung von der intermicellaren Flüssigkeit zu ermitteln. Das erste der erhobenen Bedenken endlich wird dadurch beseitigt, daß Malfitano nachwies, daß Elektrolyte die Membran unverändert passieren, ein Befund, den auch Duclaux bestätigen konnte, und daß eine geringfügige Aufnahme des Kolloids durch die Membran kaum nennenswerte Verschiebungen des Gleichgewichts zur Folge haben wird. Dieser letzterwähnte Punkt erfährt durch Versuche Duclauxs selbst eine Stütze, welcher nachwies, daß das bei der Filtration eines Hydrosols durch eine Kollodiummembran erhaltene Filtrat in allen Stadien der Filtration dieselbe spez. Leitfähigkeit besitzt, obgleich die des Filterinhalts mit fortschreitender Filtration mehr und mehr anwächst, ja daß jene sogar unabhängig von der Filterdichte die gleiche bleibt<sup>3)</sup>.

Was die Technik der Versuche betrifft, so sind wir ganz den Angaben Borrel's<sup>4)</sup>, Malfitanos<sup>5)</sup> und Duclauxs gefolgt und haben vor allen Dingen die Filtration nur unter Anwendung sehr

<sup>1)</sup> Lottermoser, Ztschr. f. physik. Chem. **60**, 451 [1907].

<sup>2)</sup> Koll.-Ztschr. **3**, 127 [1908].

<sup>3)</sup> Koll.-Ztschr. **3**, 128 [1908].    <sup>4)</sup> Soc. de Biologie **2**, 317 [1904].

<sup>5)</sup> Compt. rend. **139**, 1221 [1904].

geringen Überdrucks durchgeführt. Die hierbei gewonnenen Resultate sind kurz die folgenden<sup>1)</sup>: Durch Auflösen frisch gefällten und in der Kälte durch Dekantieren gereinigten Eisenoxydgels in Eisenchloridlösung ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur wurde ein Grahamsches Eisenoxydhydrosol dargestellt, welches nur ganz schwache Opalescenz im auffallenden Lichte zeigte. Als dieses der Kollodiumfiltration unterworfen wurde, war zwar kein Unterschied der spez. Leitfähigkeit zwischen Filterinhalt und Filtrat zu erkennen, es trat aber deutlich zutage, daß der Gehalt des Filtrats an Cl und Fe in allen Stadien der Filtration konstant geblieben war; die erste Fraktion des Filtrats enthielt 0.0095 % Cl und 0.001 % Fe, die zweite 0.0096 % Cl und 0.001 % Fe, endlich die dritte 0.0092 % Cl und 0.001 % Fe, während der Gehalt des Kolloides vor der Filtration 0.0178 % Cl und 0.1562 % Fe, der des Filterinhalts nach der Filtration 0.639 % Fe betrug. Die Ursache der Übereinstimmung der spez. Leitfähigkeiten (ca.  $73 \cdot 10^{-5}$ ) des Kolloids, des Filterinhalts und Filtrats ist sicher nur in der an und für sich zu hohen spez. Leitfähigkeit, also zu großen Ionenkonzentration, des Kolloids zu suchen. Auch Duclaux hat erst bei geringeren Leitfähigkeiten Unterschiede bemerken können. Ein zweiter Versuch mit einem Fe-reicheren Hydrosol bestätigte diese Tatsache: während das Filtrat in 6 Fraktionen mit ganz minimalen Schwankungen durchschnittlich die spez. Leitfähigkeit  $10.5 \cdot 10^{-5}$  besaß, stieg dieselbe im Filterinhalt von  $11.4 \cdot 10^{-5}$  erst ganz langsam und kaum merklich, schließlich schnell bis auf  $27.5 \cdot 10^{-5}$  an.

Zum Zwecke der analytischen Prüfung, ob die Adsorptionsisotherme  $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^p$  auch für Hydrosole Gültigkeit besitzt, wurde folgender Weg eingeschlagen: Ein auf die oben beschriebene Weise gewonnenes Grahamsches Eisenoxydsol wurde zunächst durch Kollodium filtriert, also auf diese Weise von einem Teile seines Elektrolytgehalts befreit, dann wurde der Filterinhalt mit Wasser verdünnt, abermals der Filtration unterworfen und dieses Verfahren sehr oft wiederholt, bis ein genügend eisenreiches, aber chlorarmes Hydrosol resultierte. Dieses Verfahren hat ebenfalls schon Duclaux zur Reinigung von Hydrosolen vorgeschlagen. Das entstandene Hydrosol wurde als Stammlösung benutzt, von der durch systematische Verdünnung mit Wasser eine Reihe verdünnterer Hydrosole hergestellt wurde. Besteht nun zwischen den Eisenoxydteilchen des Hydrosols und der diese umgebenden Elektrolytlösung ein Adsorptionsgleich-

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Veröffentlichung der Versuchsergebnisse soll später an anderer Stelle erfolgen.

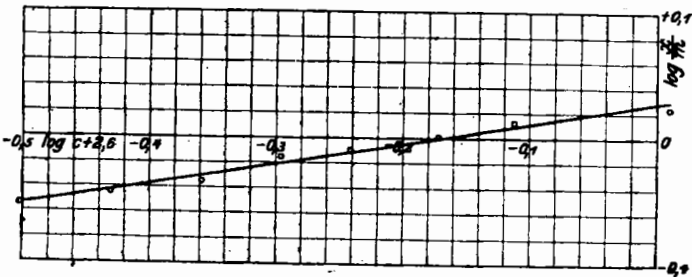
gewicht, so wird dieses durch die Verdünnung mit Wasser verschoben; ist es ferner möglich, durch Kollodiumfiltration den Elektrolytanteil in der Lösung, welcher nicht adsorbiert ist, teilweise abzufiltrieren, so muß durch diese Versuchsanordnung die Adsorptionsisotherme hervortreten. Die Richtigkeit beider Annahmen ist durch das Experiment glänzend bestätigt worden. Dabei geschah die Auswertung der Versuche so, daß wir zunächst den Gehalt der verschiedenen Hydrosole an Fe und Cl ermittelten, dann die Filtration durchführten und im Filtrat abermals Eisen- und Chlorgehalt bestimmten. Im Filtrat war der Eisengehalt übrigens so gering, daß er nur colorimetrisch bestimmt werden konnte und deshalb vernachlässigt wurde. Wir stellten deshalb den Gesamteisengehalt des Hydrosols als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nach dem Vorgange van Bemmels, der bekanntlich infolge seiner Ent- und Wiederwässerungsversuche am Gel alles kolloide Ferrieisen als wasserhaltiges Ferrioxyd, nicht als ein Hydroxyd ansieht, als adsorbierende Substanz (m in der Adsorptionsgleichung) in Rechnung. Dann ist der Chlorgehalt des Filtrats, ausgedrückt in Millimolen pro ccm, der Wert c. Zieht man diesen, bezogen auf gleiche Volumina, von dem Gesamtchlorgehalt des Hydrosols vor der Filtration ab, so erhält man den Wert x, der ebenfalls in Millimolen ausgedrückt wurde. Nunmehr sind sämtliche Werte zur Prüfung der Gültigkeit der Adsorptionsisotherme gegeben. Dieselbe wurde also nur für Cl' als adsorbierte Substanz durchgeführt. Das hat aber seine volle Berechtigung, da jeder in einer Lösung befindliche Stoff nach demselben Gesetze adsorbiert wird. Die Tabelle auf S. 3617 enthält die durch Analyse gefundenen Werte. Nach diesen berechneten wir sodann nach Freundlichs Vorgang mit Hilfe der logarithmierten Gleichung:  $\log \frac{x}{m} = \log \beta + \frac{1}{p} \log c$  die Mittelwerte für die Konstanten  $\frac{1}{p}$  und  $\beta$ , welche ihrerseits wiederum dazu dienten, für jedes c das zugehörige  $\frac{x}{m}$  zu berechnen. Man erkennt, daß trotz der sehr erheblichen Schwierigkeiten der analytischen Bestimmungen eine sehr gute Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten erzielt werden konnte. Die beigegebene Kurve endlich stellt die eben angeführte logarithmische Gleichung dar und zeigt die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten.

Die auf gleiche Weise durchgeführte Untersuchung eines nach Graham durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniumcarbonatlösung zu einer Ferrichloridlösung erhaltenen Ferrioxhydrolysats hat ganz analoge Resultate ergeben, doch soll ihre Veröffentlichung erst später erfolgen.

100 ccm Hydrosol enthalten vor der Filtration g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100 ccm Hydrosol enthalten g Cl	100 ccm Filtrat enthalten g Cl	Konzan- tration des Filtrats an Cl in Milli- molen pro ccm	ad- sorbier- te Menge Cl in Milli- molen, bezogen auf 100 ccm Hydrosol	ad- sorbierte Menge Cl in Milli- molen pro g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	log c	log $\frac{x}{m}$	$\frac{x}{m}$ berechnet
m			c	x	$\frac{x}{m}$			
1.2960	0.0577	0.0091	0.00257	1.371	1.06	-2.5901	0.0243	1.07
0.8640	0.0385	0.0069	0.00194	0.891	1.03	-2.7122	0.0135	1.02
0.6483	0.0289	0.0060	0.00169	0.646	0.996	-2.7721	-0.0017	1.00
0.5190	0.0231	0.0051	0.00144	0.508	0.978	-2.8416	-0.0096	0.974
0.4321	0.0193	0.0045	0.00127	0.417	0.966	-2.8962	-0.0150	0.954
0.3245	0.0145	0.0039	0.00110	0.299	0.921	-2.9586	-0.0356	0.932
0.2595	0.0116	0.0033	0.00093	0.234	0.902	-3.0315	-0.0447	0.907
0.2162	0.0096	0.0028	0.00079	0.191	0.887	-3.1024	-0.0521	0.883

$$\beta = 2.83.$$

$$\frac{1}{p} = 0.163.$$



Durch diese Versuche ist ein neuer Beweis für die Berechtigung der Heranziehung der Kolloidumfiltration zur Aufklärung der Geheimnisse des Hydrosolzustandes gegen unsere früheren Bedenken gegeben. Wir werden sie in diesem Sinne noch für die Untersuchung einer größeren Anzahl weiterer Hydrosole heranziehen.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Laboratorium der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg ausgeführt. Wir sind dem Direktor derselben, Hrn. Prof. Dr. Paebler, für die freundliche Überlassung sämtlicher Hilfsmittel des Institutes zu ganz besonderem Danke verpflichtet.

Dresden, Labor. für Elektrochemie und physikal. Chemie der Kgl. Techn. Hochschule. — Freiberg i. S., Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie.

---

#### Berichtigung.

Jhrg. 43, Heft 17, S. 3463, 58 mm v. o. füge hinzu: »Diese Verbindung wurde kürzlich mit dem Schmp. 210° von Ullmann und Groß (diese Berichte, Jhrg. 43, Heft 14, S. 2697) beschrieben«.

---