

$(\text{NH}_4)_2\text{Nd}(\text{NO}_3)_6, 4\text{H}_2\text{O}$ . — 426—426.3 (8); 427.5—427.8 (5); 455—560 (1); 469.5 bis 470.5 (1); 496—509 (von 1—8 ansteigend); 509—511 (10); 512—520 (3); 520—521 (8); 521.2—525 (10); 536.5—537.5 (10); 566—598 (7); darin 570—571 (10); 580—581 (10); 614.8—615.2 (3); 619—620 (3).

$(\text{NH}_4)_2\text{Nd}(\text{NO}_3)_6$ , wasser-frei. — 427.5—428.4 (8); 437.6—438.5 (5); 453.5—457.5 (3); 457.8—460.3 (4); 464.5—466.5 (2); 469.5—471.2 (6); 472—473.7 (6); 474—475.5 (6); 482—484 (2); 489—491 (1). Allgemeine Aufhellung von 500 bis > 650; darin hervortretend: 509—512 (2); 517—519 (5); 523—526 (5); 529.5—530.5 (8); 535—537.3 (8). Von hier bis 565 schwache Kanellierung (1); 565—590.5 helle Bande (9); 593—597 (8); 615—618 (8); 620—622 (10); 650—652 (10).

$\text{Nd}_2(\text{HPO}_4)_3, 4\text{H}_2\text{O}$ . — 430.5—431.5 (7); 471.8—472.4 (3); 478.5—479.5 (3); Bande 478.5—525, Maximum 500—510 (4); 514—516 (5); 526.8—527.8 (8); darauf Schraffierung (2 Linien) bis 531; 534—535.5 (4); 539.5—540.5 (3); 574—575 (10); Bande 572 > 600 (6), darin: 579.5—581 (10, gespalten); 582.5—592 Schraffierung (8—5); 594.5—597 (5); 599.5—600.5 (3).

$\text{Nd}_2(\text{HPO}_4)_3, 0.5\text{H}_2\text{O}$  und wasser-frei. — 429.8—430.5 (8); 431.8—433.3 (5); 472.2—474.2 (2), gespalten; 477.5—478.2 (4); 513.5—515 (8); Bande 490—515, Maximum ca. 502 (6); 524.5—525 (8); 527.5—528.5 (3); 529—530 (3); 531—531.8 (8); Bande ab 571, darin: 572.5—574.5 (10); 575—576 (8); 576.5—578 (10); 582—596, kanellierte Bande aus etwa 8 Linien (10—7); 599—601 (8); 605—606 (8); 618—619 (4).

### 237. Hans Werner: Studien über die Stabilität von Suspensionen dispergierter grober Teilchen in Lösungen, IV.<sup>1)</sup>: Entstehung und Abbau von Flüssigkeitshüllen in Suspensionen von Bolus alba. Ein Beitrag zur Kenntnis der umkehrbaren Sol-Gel-Umwandlung, der Thixotropie<sup>2)</sup>.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 20. April 1929.)

Viele Gele lassen sich durch Schütteln, Rühren oder ähnliche mechanische Einwirkungen in ein Sol verwandeln. Hört die mechanische Einwirkung auf, so verwandelt sich das Sol wieder in das Gel zurück<sup>3)</sup>. Bisher wurde dieser Vorgang fast ausschließlich an Systemen untersucht, deren Teilchen so klein waren, daß sie sich unter dem Mikroskop nicht mehr erkennen ließen<sup>4)</sup>. Wohl vor allem deshalb ist über den Bau dieser Gele, namentlich über ihre quantitative Zusammensetzung, erst wenig Sicheres bekannt. Günstiger für die Untersuchung sind entsprechende Vorgänge in grobdispersen Systemen. Fügt man wäßrigen Suspensionen von Bolus alba eine geeignete Menge

<sup>1)</sup> Studien über die Stabilität von Suspensionen dispergierter grober Teilchen in Lösungen, III.: B. **61**, 802—809 [1928].

<sup>2)</sup> Der Ausdruck „Thixotropie“ wurde von Péterfi, Arch. Entwickl.-Mechanik d. Organismen **112**, 660 [1927], eingeführt; vergl. hierzu: H. Freundlich, B. **61**, 2227 [1928]; Kolloid-Ztschr. **46**, 290 [1928].

<sup>3)</sup> vergl. hierzu: H. Freundlich, B. **61**, 2219—2233 [1928]; Kolloid-Ztschr. **46**, 289—299 [1928].

<sup>4)</sup> Als einziges System mit größeren Teilchen wurde bisher ein Teig aus dem natürlichen Silicat Bentonit und Wasser untersucht. Aber auch diese Teilchen, deren Ausmaße zu 1, 0.1 und 0.01 $\mu$  geschätzt wurden, waren nur in einer Dimension mikroskopisch sichtbar; vergl. hierzu: H. Freundlich, Kolloid-Ztschr. **46**, 295 [1928]; A. v. Buzágh, Kolloid-Ztschr. **47**, 223—229 [1929].



Fig. 1.

Flocken einer Suspension von Bolus alba in 0.01-molarer Salzsäure (Vergrößerung etwa 1:200).

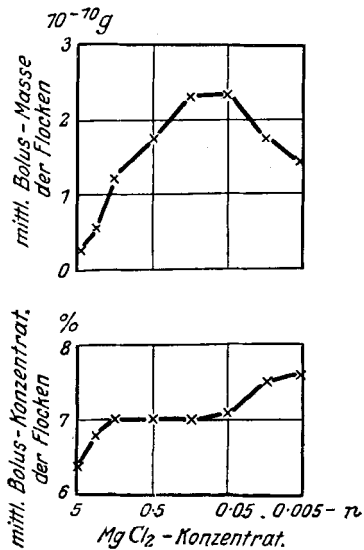


Fig. 2.

Abhängigkeit der mittleren Bolus-Konzentration der Flocken und der mittleren Masse an Bolus in den Flocken von der Elektrolyt-Konzentration des Dispersionsmittels.

eines Elektrolyten<sup>5)</sup> zu, so ballen sich die Bolus-Teilchen zu makroskopisch sichtbaren Flocken zusammen<sup>6)</sup>. Diese Flocken werden durch Schütteln leicht wieder abgebaut. Hört die mechanische Einwirkung auf, so bilden sich die Flocken aufs neue<sup>7)</sup>. Selbst recht große Bolus-Teilchen, z. B. solche, deren Äquivalent-Radien<sup>8)</sup> zwischen 1 und 2  $\mu$  liegen, zeigen dieses Verhalten in ausgesprochenem Maße. Teilchen von dieser Größe lassen sich unter dem Mikroskop noch gut beobachten. Daher konnte ich an einem solchen System unmittelbar verfolgen, in welcher Weise sich die einzelnen Bolus-Teilchen zu Flocken vereinigen. Diese Erscheinung ist mit der Zusammensetzung der Flocken aufs engste verknüpft. Diese Zusammenhänge und die Zusammensetzung der Flocken ließen sich auch quantitativ erfassen. Bei der Untersuchung zeigte sich, daß die Entstehung und der Abbau der Flocken von Bolus alba eine umkehrbare Sol-Gel-Umwandlung ist. Und zwar verläuft sie unter ganz besonders günstigen Umständen, so daß ihr Wesen recht klar zutage tritt.

Ich verwendete wie bei meinen früheren Arbeiten als Grundsystem eine Aufschlammung von 3 g Bolus alba<sup>9)</sup> in 100 ccm Wasser oder wäßrigen Lösungen verschiedener Elektrolyte. Den Klärverlauf beobachtete ich an diesem System in kalibrierten Mischzylindern von 25 cm Höhe und 1.1 cm Durchmesser bei 20<sup>0</sup><sup>10)</sup>.

### 1. Das mikroskopische Bild der Flocken.

An den Flocken einer elektrolyt-haltigen Suspension von Bolus alba konnte ich unter dem Mikroskop<sup>11)</sup> folgendes beobachten (s. Fig. 1, S. 1530/1). Die ursprünglichen Bolus-Teilchen berührten sich in den Flocken nicht unmittelbar. Die jeweils nebeneinander liegenden Bolus-Teilchen waren vielmehr völlig von Flüssigkeit umgeben<sup>12)</sup>. In den Flocken ist also die flüssige

<sup>5)</sup> Auch manche Nicht-Elektrolyte, z. B. Stärke und Eiweiß, können in geeigneter Konzentration flockend wirken; vergl. hierzu: H. Werner, B. 60, 1040—1043 [1927].

<sup>6)</sup> Qualitative Untersuchungen ergaben, daß hier kein grundsätzlicher Unterschied zwischen grobdispersen und kolloiden Systemen besteht.

<sup>7)</sup> Auf die leichte Umkehrbarkeit dieses Vorganges durch kräftiges Schütteln ist zuerst von S. Odén (Journ. Landwirtschaft. 67, 177ff. [1919]) hingewiesen worden; vergl. hierzu auch: H. Werner, B. 61, 803 [1928].

<sup>8)</sup> Als Äquivalent-Radius bezeichnet man nach S. Odén (Intern. Mitteil. Bodenkunde 5, 257—312 [1915]) den Radius des gedachten kugeligen Teilchens, das (bei gleicher chemischer Zusammensetzung) mit derselben Geschwindigkeit sinkt wie das betreffende Teilchen beliebiger Gestalt.

<sup>9)</sup> In dem verwendeten Bolus-Pulver ließen sich mit den üblichen analytischen Methoden keine Verunreinigungen nachweisen. Die quantitative Analyse ergab genau die Formel des reinen Kaolinites,  $H_4Al_2Si_2O_9$ . Die Analyse mit dem Wiegner'schen Apparat (Landwirtschaftl. Vers.-Stat. 91, 41 ff. [1918]) ergab folgende Zusammensetzung: Teilchen mit einem Äquivalent-Radius  $>6 \mu$ : 0.6%;  $6-5 \mu$ : 1.0%;  $5-4 \mu$ : 2.2%;  $4-3 \mu$ : 5.8%;  $3-2 \mu$ : 3.6%;  $2-1 \mu$ : 86.2%;  $<1 \mu$ : 0.8%. Spezif. Gewicht des Bolus-Pulvers 2.50.

<sup>10)</sup> Die Versuche wurden im Thermostaten bei  $20.0^0 \pm 0.1^0$  ausgeführt.

<sup>11)</sup> Es wurde das Apochromat-Objektiv 3 (Zeiß) (Brennweite 4.0 mm, Apertur 0.95) in Verbindung mit dem Kompensations-Okular 2 (Zeiß) verwendet. Bei der Größe der verwendeten Bolus-Teilchen (siehe die Anm. 9) ist das Bild als weitgehend reell anzusehen. Den HHrn. Prof. Dr. P. P. Koch und Prof. Dr. F. Goos vom Physikalischen Staatsinstitut Hamburg, Universität, danke ich für die freundliche Nachprüfung und Bestätigung meiner optischen Deutung.

<sup>12)</sup> vergl. hierzu auch: S. Odén, Journ. Landwirtschaft. 67, 18 [1919].

Phase die zusammenhängende. Die Bolus-Teilchen waren ziemlich gleichmäßig über den gesamten Raum der Flocke verteilt. Die Lage der Bolus-Teilchen in der Flocke änderte sich nicht, wenn die Flocke schwach<sup>13)</sup> bewegt wurde.

## 2. Das Volumen der Flüssigkeit in den Flocken.

Läßt man eine Suspension von Bolus alba in wäßriger Elektrolyt-Lösung ruhig stehen, so treten die einzelnen Bolus-Teilchen allmählich zu Flocken zusammen. Ist die Konzentration an Bolus klein, so neigen die Flocken dazu, Kugelgestalt anzunehmen. Wenn sich aber mehrere Flocken infolge ihrer Fallbewegung oder auch durch Strömungen berühren, so haften sie aneinander. Dadurch entstehen größere Flocken von unregelmäßiger Gestalt. Oft sind die Strömungen in der Suspension so groß, daß die größeren Flocken wieder zu kleineren abgebaut werden<sup>14)</sup>. Verfolgt man diesen Vorgang unter dem Mikroskop, so hat man ein Bild, wie man es im großen Maßstab häufig an Wolkenfetzen im Sturm beobachten kann.

In dem Maße, wie die Flocken zu Boden sinken, werden ihre Abstände kleiner. Die Grenzen zwischen den einzelnen Flocken verschwinden mehr und mehr. Schließlich verändert sich das Volumen des Bodensatzes nicht mehr. Nun ist der Bodensatz eine einzige Riesenflocke<sup>15)</sup> geworden von annähernd gleichmäßigem Gefüge<sup>16)</sup>. Dann ist das Volumen der gesamten Flüssigkeit im Bodensatz gleich der Differenz zwischen dem Gesamtvolumen des Bodensatzes und dem Gesamtvolumen des verteilten Bolus.

Das Volumen der Flüssigkeit im Bodensatz hängt von der Art und der Konzentration der Elektrolyte ab. Unter den gewählten Bedingungen war das Volumen der Flüssigkeit im Bodensatz (und damit auch in den Flocken) stets groß bis sehr groß im Vergleich zum Volumen des Bolus im Bodensatz. Einige Beispiele sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Dispersionsmittel	Endvolumen des Bodensatzes (0.75 g Bolus alba)	Volumen der Flüssigkeit im Bodensatz	Verhältnis der Volumina von Flüssig- keit und Bolus im Bodensatz
0.001-m. Kaliumhydroxyd .....	1.1 ccm	0.8 ccm	2.6:1
Destilliertes Wasser .....	2.1 „	1.8 „	6.0:1
0.01-m. Salzsäure .....	5.2 „	4.9 „	16.3:1
1-m. Kaliumchlorid .....	8.3 „	8.0 „	26.6:1

<sup>13)</sup> Wurden die Flocken jedoch stark bewegt, z. B. durch starke Strömung, so wurden sie wieder abgebaut; vergl. hierzu: H. Werner, B. 61, 803 [1928].

<sup>14)</sup> Versuche über die quantitativen Beziehungen zwischen dem Zusammentreten von Teilchen zu Flocken und der Strömungs-Geschwindigkeit sind im Gange. Voraussichtlich wird sich die Strömungs-Geschwindigkeit als ein Maß für die bindenden Kräfte in den Flocken verwenden lassen. <sup>15)</sup> H. Werner, B. 61, 806 [1928].

<sup>16)</sup> Der Druck-Unterschied innerhalb einer Bodensatz-Säule ist unter den gewählten Versuchs-Bedingungen gegenüber dem Gesamtdruck der Flüssigkeitsschicht, die auf dem Bodensatz lastet, im allgemeinen klein. Der Druck-Unterschied innerhalb einer Bodensatz-Säule kann daher zunächst vernachlässigt werden.

### 3. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit in den Flocken.

Die Flüssigkeit in den Flocken elektrolyt-haltiger Suspensionen konnte entweder aus reinem (elektrolyt-freiem) Wasser oder aus Elektrolyt-Lösung bestehen, deren Konzentration ebenso groß wie die des ursprünglichen Dispersionsmittels oder von dieser meßbar verschieden war. Obwohl die Flocken gegen mechanische Einwirkungen sehr unbeständig sind, ließ sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit durch einen einfachen Versuch feststellen. Bestand die Flüssigkeit in den Flocken aus reinem Wasser, so mußte in dem Rest des Dispersionsmittels die Konzentration des Elektrolyten anwachsen, während sich die Flocken ausbildeten. Da das Volumen der Flüssigkeit in den Flocken relativ groß ist, mußte sich die entsprechende Zunahme der Elektrolyt-Konzentration in dem Rest des Dispersionsmittels leicht erkennen lassen. Die Elektrolyt-Konzentration in dem Rest des Dispersionsmittels hatte sich jedoch nicht geändert.

Versuch: 6 g Bolus alba wurden in 100 ccm 1-molarer wäßriger Kaliumchlorid-Lösung durch Schütteln verteilt. Nachdem sich die Bolus-Teilchen zu Flocken zusammengeballt und zu Boden gesetzt hatten, wurde die Kaliumchlorid-Konzentration des geklärten Anteils der Suspension durch Titration des Cl<sup>-</sup> (nach Mohr) bestimmt. Das Endvolumen des Bodensatzes betrug 31.0 ccm. Wäre die Flüssigkeit in den Flocken (und damit auch im Bodensatz) elektrolyt-frei gewesen, so hätte der geklärte Anteil der Suspension zu einer 1.4-molaren Kaliumchlorid-Lösung werden müssen. Die Konzentration des geklärten Anteils der Suspension hatte sich jedoch nicht nachweisbar verändert.

Aus dem Versuch ergibt sich, daß die Flüssigkeit in den Flocken praktisch aus unverändertem Dispersionsmittel<sup>17)</sup> bestehen muß.

### 4. Der Bau der Flocken.

Da die Flüssigkeit in den Flocken in den untersuchten Fällen praktisch die gleiche Zusammensetzung hat wie der Rest des Dispersionsmittels, erlaubt das mikroskopische Bild der Flocken als Extreme zwei Deutungsmöglichkeiten: die Flüssigkeit in den Flocken kann entweder fixiert oder nicht fixiert sein. Nun kann man die Flüssigkeit in den Flocken bezeichnen und hat so ein Mittel in der Hand zu entscheiden, ob bei mäßiger Bewegung der Flocken die Flüssigkeit in den Flocken ausgetauscht wird oder nicht.

Versuch: In 25 ccm einer 0.01-m. Salzsäure, die durch eine geringe Menge Kaliumpermanganat<sup>18)</sup> violett gefärbt war, wurden 0.75 g Bolus alba durch Schütteln suspendiert. In dieser Suspension entstanden Flocken, deren Flüssigkeit violett gefärbt war. Nachdem sich die Flocken nahezu vollständig zu Boden gesetzt hatten, wurde die geklärte Flüssigkeitsschicht vorsichtig abgehoben, wobei ein Aufwirbeln des Bodensatzes möglichst vermieden wurde. Dann wurde der violette Bodensatz ebenso vorsichtig mit 0.01-m. Salzsäure, die kein Kaliumpermanganat enthielt, überschichtet. Der Klärzylinder wurde mit dieser farblosen Salzsäure luftblasen-frei gefüllt, umgekehrt und über Kopf

<sup>17)</sup> Dies gilt natürlich nur für den Fall, daß das Dispersionsmittel keine Stoffe enthält, die von den Bolus-Teilchen stark adsorbiert werden. Selbstverständlich würde sich die Konzentration adsorbierbarer Stoffe wesentlich verändern. Setzt man z. B. einer elektrolyt-haltigen Suspension von Bolus alba eine geringe Menge Methylblau hinzu, so werden die einzelnen Bolus-Teilchen stark blau gefärbt, die Flüssigkeit zwischen den einzelnen Bolus-Teilchen in den Flocken ist jedoch farblos, ebenso wie der Rest des Dispersionsmittels.

<sup>18)</sup> Kaliumpermanganat wird aus seiner wäßrigen Lösung nur in äußerst geringem Maße von Bolus alba adsorbiert.

stehen gelassen. War die Flüssigkeit in den Flocken nicht fixiert, so mußten die sinkenden Flocken einen Schweif violett gefärbter Flüssigkeit hinter sich lassen. Dies ließ sich jedoch nicht beobachten. Vielmehr behielten die Flocken ihre violette Farbe unverändert bei, wenn sie mit mäßiger Geschwindigkeit durch die farblose Salzsäure hindurch sanken<sup>19)</sup>.

Aus diesem Versuch folgt, daß die Flüssigkeit in den Flocken fixiert ist. Die einzelnen Bolus-Teilchen in den Flocken sind also von fixierten Flüssigkeitshüllen umgeben.

### 5. Die Dicke der Flüssigkeitshüllen.

Sind die ursprünglichen (nicht umhüllten) Bolus-Teilchen annähernd gleich groß, so läßt sich die mittlere Dicke der Flüssigkeitshülle eines einzelnen Bolus-Teilchens berechnen. Hierzu muß man zunächst das Gesamtvolumen eines Bolus-Teilchens mitsamt seiner Flüssigkeitshülle bestimmen. Dieses Gesamtvolumen läßt sich im Mittel aus dem Volumen eines einzelnen, nicht umhüllten Bolus-Teilchens und aus dem Verhältnis der Volumina von Flüssigkeit und von Bolus im Bodensatz berechnen. Die mittlere Dicke der Flüssigkeitshülle ergibt sich endlich als die Differenz der Radien des Teilchens mitsamt seiner Flüssigkeitshülle (R) und des ursprünglichen (nicht umhüllten) Bolus-Teilchens (r).

Die mittlere Dicke der Flüssigkeitshüllen hängt von der Art und der Konzentration der Elektrolyte ab. Einige Beispiele sind in der Tabelle 2 angeführt. Als mittlerer Radius der (kugelig gedachten<sup>20)</sup>) ursprünglichen Bolus-Teilchen (r) wurde 1.5  $\mu$  angenommen<sup>21)</sup>.

Tabelle 2.

Dispersionsmittel	Verhältnis der Volumina von Flüssigkeit und Bolus im Bodensatz*)	Gesamtvolumen eines Bolus-Teilchens mitsamt seiner Flüssigkeitshülle	Mittlerer Radius eines Bolus-Teilchens mitsamt seiner Flüssigkeitshülle (R)	Mittlere Dicke der Flüssigkeitshülle (R-r)
0.001-m. Kaliumhydroxyd . . . . .	2.6 : 1	51 $\mu^3$	2.3 $\mu$	0.8 $\mu$
Destilliertes Wasser . . . . .	6.0 : 1	99 $\mu^3$	2.9 $\mu$	1.4 $\mu$
0.01-m. Salzsäure . . . . .	16.3 : 1	245 $\mu^3$	3.9 $\mu$	2.4 $\mu$
1-m. Kaliumchlorid . . . . .	26.6 : 1	390 $\mu^3$	4.5 $\mu$	3.0 $\mu$

\*) Diese Werte wurden aus der Tabelle 1 entnommen.

<sup>19)</sup> Durch den Fall der Flocken können allmählich so starke Strömungen in der umgebenden Flüssigkeit entstehen, daß die Flocken weitgehend wieder abgebaut werden. Daher läßt sich nur so lange feststellen, ob die Flüssigkeit in den Flocken fixiert oder nicht fixiert ist, wie die Strömungen in der umgebenden Flüssigkeit noch mäßig stark sind; vergl. hierzu den Abschnitt 8 der vorliegenden Arbeit.

<sup>20)</sup> In Wahrheit waren die ursprünglichen Bolus-Teilchen kurze Stäbchen. Doch hielt ich die Vereinfachung der Rechnung durch die willkürliche Annahme kugeligter Teilchen für erlaubt, da hier nur ein Überblick gegeben werden soll. Die Rechnung läßt sich in entsprechender Weise auch für nicht-kugelige Teilchen durchführen.

<sup>21)</sup> Eine Übersicht über die genaue Zusammensetzung des verwendeten Bolus-Pulvers findet sich in der Anmerkung 9.

Ta-

Ver- such Nr.	Dispersionsmittel	Endvolumen des Boden- satzes in ccm (0.75 g Bulus alba)	Verhältnis des Bulus-Volumens im Bodensatz zum Gesamtvolumen des Bodensatzes	spez. Gew.	
				des Dis- persions- mittels (d)	des Boden- satzes und d. Flocken (D)
1	1-m. Kaliumchlorid ..	8.3	1 : 27.6	1.05	1.10
2	0.5-m. Natronlauge ..	3.9	1 : 13.0	1.02	1.14
3	0.01-m. Salzsäure ...	5.2	1 : 17.3	1.00	1.09
4	0.1-m. Essigsäure ...	5.2	1 : 17.3	1.00	1.09
5	0.025-m. Bariumchlorid	5.2	1 : 17.3	1.00	1.09

Die gefundenen Werte für die Dicke der Flüssigkeitshüllen<sup>22)</sup> sind nur Mittelwerte. Im Innern der Flocken werden die Flüssigkeitshüllen infolge der Wechselwirkung der umhüllten Bolus-Teilchen von etwas geringerer Dicke sein als an der Oberfläche der Flocken.

#### 6. Das Volumen und die Zusammensetzung der Flocken.

Wie im Abschnitt 2 der vorliegenden Arbeit beschrieben ist, können die umhüllten Bolus-Teilchen allmählich zu Flocken zusammentreten. Doch wachsen die Flocken, solange sie noch ungehindert fallen, nicht unbegrenzt weiter. Sie bilden sich vielmehr nur bis zu einer ganz bestimmten mittleren Größe aus<sup>23)</sup>. Erst wenn sich die Flocken nahezu vollständig abgesetzt haben, vereinigen sie sich allmählich zur Riesenflocke des Bodensatzes.

Die fertig ausgebildete fallende Flocke ist durch das Volumen der gesamten Flocke und durch das Volumen und die Masse an Bolus in der Flocke bestimmt. Diese lassen sich berechnen, wenn man außer den spezif. Gewichten des Bolus und des Dispersionsmittels noch das spezif. Gewicht der Flocken, sowie die Fallgeschwindigkeit der Flocke kennt.

Das spezif. Gewicht der fallenden Flocke läßt sich unmittelbar nur schwer bestimmen. Doch kann man das spezif. Gewicht der fertig ausgebildeten fallenden Flocken in erster Annäherung dem spezif. Gewicht der Riesenflocke des Bodensatzes gleichsetzen. Da sich die Masse an Bolus im Bodensatz, sowie das Gesamtvolumen des Bodensatzes leicht bestimmen lassen, kann man das spezif. Gewicht des Bodensatzes und damit das spezif. Gewicht der fertig ausgebildeten fallenden Flocken mit Hilfe der spezif. Gewichte des Bolus und des Dispersionsmittels berechnen.

Sind das spezif. Gewicht der Flocken und die Fallgeschwindigkeit der Flocken bekannt, so läßt sich der mittlere Radius der (kugelig gedachten) Flocken  $R_{F1}$  mit Hilfe der Stokesschen Gleichung<sup>24)</sup>:

$$R_{F1} = \sqrt{\frac{9 \cdot v \cdot \eta}{2 \cdot g \cdot (D-d)}}$$

<sup>22)</sup> Es ist zunächst überraschend, daß sich Oberflächenkräfte auf derartig weite Entfernungen auswirken können. Doch sind ähnliche Reichweiten in jüngster Zeit auch auf anderen Gebieten beobachtet worden. So fand W. B. Hardy (Kolloid-Ztschr. **46**, 268—277 [1928]), daß die Reichweite der Kohäsionskraft an der Oberfläche von Stahl, Kupfer, Glas oder Quarz mindestens 5  $\mu$  beträgt; vergl. hierzu auch: H. Freundlich, B. **61**, 2229ff. [1928], sowie W. Haller, Kolloid-Ztschr. **46**, 366—367 [1928].

<sup>23)</sup> vergl. hierzu: S. Odén, Journ. Landwirtsch. **67**, 181 [1919].

<sup>24)</sup> Eine übersichtliche Zusammenstellung der Literatur über die Stokessche Gleichung und ihre Voraussetzungen findet sich bei F.-V. v. Hahn, Dispersoid-Analyse (Steinkopff, Dresden 1928), S. 251ff.

belle 3.

D—d	Fallgeschwindigkeit der Flocken in cm/sek	Einzelflocke			Bolus in der Einzelflocke	
		Radius in $\mu$ ( $R_{F1}$ )	Volumen in $10^{-9}$ ccm	Masse in $10^{-9}$ g	Volumen in $10^{-10}$ ccm	Masse in $10^{-10}$ g
0.05	0.0014	11.3	9.1	10.0	3.3	8.3
0.12	0.0050	13.8	11.1	12.6	8.5	21.3
0.09	0.0050	16.0	17.2	18.5	9.8	24.6
0.09	0.0024	11.1	5.7	6.2	3.3	8.3
0.09	0.0019	9.8	4.0	4.3	2.3	5.8

berechnen, in der  $v$  die mittlere Fallgeschwindigkeit der Flocken,  $D$  das spezif. Gewicht der Flocken,  $d$  das spezif. Gewicht des Dispersionsmittels,  $\eta$  der Reibungskoeffizient des Dispersionsmittels und  $g$  die Erdbeschleunigung bedeuten. Der mittlere Radius der gesamten Flocke  $R_{F1}$  ist also die einzige Unbekannte in dieser Gleichung.

Ist der Radius (und damit das Volumen der fallenden Flocke) bekannt, so lassen sich das Volumen und die Masse an Bolus in der einzelnen Flocke berechnen, wenn man das Verhältnis des Volumens und der Masse des Bolus in der Flocke zum Gesamtvolumen der Flocke kennt. Dieses Verhältnis ist annähernd gleich dem Verhältnis des Volumens und der Masse des Bolus im Bodensatz zum Gesamtvolumen des Bodensatzes, das sich leicht bestimmen läßt.

Auf diese Weise sind die Volumina und Massen der einzelnen fallenden Flocken und des Bolus in den einzelnen fallenden Flocken in den Beispielen der Tabelle 3 berechnet.

Wie man aus der Tabelle 3 leicht ersieht, schwanken die Werte stark mit der Art und der Konzentration der Elektrolyte.

Zwischen der Zusammensetzung der Flocken und ihrer Fallgeschwindigkeit bestehen nach der Stokesschen Gleichung folgende Beziehungen: 1. Flocken gleichen Volumens fallen um so schneller, je größer die Differenz des spezif. Gewichts der Flocken und des spezif. Gewichts des Dispersionsmittels ist (siehe in der Tabelle 3 die Versuche 1 und 4). 2. Ist die Differenz des spezif. Gewichts der Flocken und des spezif. Gewichts des Dispersionsmittels gleich groß, so fallen die Flocken um so schneller, je größer ihr Volumen ist (siehe in der Tabelle 3 die Versuche 3 und 4).

Die Flüssigkeitshüllen der Bolus-Teilchen beeinflussen daher die Fallgeschwindigkeit der Flocken in doppelter Weise: 1. Je dicker die Flüssigkeitshüllen sind, um so größer ist (bei gleicher Masse an Bolus in den Flocken) das Volumen der Flocken und damit auch die Fallgeschwindigkeit der Flocken. 2. Je dicker die Flüssigkeitshüllen sind, um so kleiner ist die Differenz des spezif. Gewichts der Flocken und des spezif. Gewichts des Dispersionsmittels und damit auch die Fallgeschwindigkeit der Flocken.

Welcher der beiden entgegengesetzt wirkenden Einflüsse überwiegt, hängt von den jeweiligen Versuchsbedingungen ab.

### 7. Die Vorgänge bei der Entstehung der Flocken.

Bei der Entstehung der Flocken in elektrolyt-haltigen Suspensionen von Bolus alba kann man zwei Teilvorgänge unterscheiden: 1. das Entstehen



Ta-

MgCl <sub>2</sub> - Kon- zentration	Endvolumen des Bodensatzes in ccm (0.75 g Bolus alba)	Mittlere Konzentration an Bolus im Bodensatz und in den Flocken in Vol.-%	Spezif. Gew.	
			des Dispersions- mittels (d)	der Flocken (D)
5-n.	4.70	6.4	1.18	1.27
2.5-n.	4.40	6.8	1.09	1.19
1-n.	4.25	7.0	1.03	1.13
0.5-n.	4.30	7.0	1.02	1.12
0.1-n.	4.30	7.0	1.00	1.11
0.05-n.	4.20	7.1	1.00	1.11
0.01-n.	4.00	7.5	1.00	1.11
0.005-n.	3.95	7.6	1.00	1.11

der Flüssigkeitshüllen um die einzelnen Bolus-Teilchen und 2. das Zusammentreten der bereits minder oder mehr von Flüssigkeit umhüllten Bolus-Teilchen zu Flocken. Der quantitative Verlauf beider Teilvorgänge wird durch die Art und die Konzentration der Elektrolyte<sup>25)</sup> bestimmt. Fügt man nämlich zu einer wäßrigen Suspension von Bolus alba verschiedene Mengen eines Elektrolyten hinzu, so kann man beobachten, daß sich mit der Konzentration des Elektrolyten sowohl die Konzentration an Bolus in den Flocken als auch die Masse an Bolus in den einzelnen Flocken ändern. Doch brauchen sich die Konzentration an Bolus in den Flocken und die Masse an Bolus in den einzelnen Flocken nicht proportional zueinander zu verschieben, wenn man die Konzentration des Elektrolyten ändert.

Versuch: Ich vermischte je 10 ccm einer 9-proz. wäßrigen Suspension von Bolus alba mit je 20 ccm wäßriger Magnesiumchlorid-Lösungen absteigender Konzentration und beobachtete den Klärverlauf dieser Suspensionen. Aus den erhaltenen Werten berechnete ich die mittlere Konzentration an Bolus in den Flocken und die mittlere Masse an Bolus in den einzelnen Flocken in der oben beschriebenen Weise. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Während die Konzentration an Bolus in den Flocken im untersuchten Konzentrations-Bereich mit steigender Magnesiumchlorid-Konzentration sank, bestand für die absolute Masse an Bolus in den einzelnen Flocken bei mittlerer Magnesiumchlorid-Konzentration ein Maximum (siehe die Abb. 2.)

Wie sich aus dem Versuch ergibt, brauchen sich die Konzentration und die Masse an Bolus in den Flocken nicht proportional zueinander zu ändern. Die beiden Teilvorgänge bei der Entstehung der Flocken verlaufen also weitgehend unabhängig voneinander nach verschiedenen Gesetzen.

#### 8. Die Vorgänge beim Abbau der Flocken.

Bereits vor längerer Zeit beobachtete S. Odén<sup>26)</sup>, daß die Flocken in elektrolyt-haltigen Suspensionen von Bolus alba durch Schütteln leicht wieder bis zu den einzelnen Bolus-Teilchen abgebaut werden können. Denn nach kräftigem Durchschütteln der Suspension dauert es ebenso lange wie das erste Mal, bis die Flocken wieder entstanden sind. Es ist nun die

<sup>25)</sup> Über den quantitativen Einfluß verschiedener Elektrolyte auf die Bildung und die Zusammensetzung der Flocken werde ich in Kürze berichten.

<sup>26)</sup> S. Odén, Journ. Landwirtsch. 67, 181 [1919].

Tabelle 4.

D—d	Größe der Flocken in 10 <sup>-4</sup> cm/Sek	Einzelflocke			Bulus in der Einzelflocke	
		Radius in μ (R <sub>F</sub> )	Volumen in 10 <sup>-10</sup> ccm	Masse in 10 <sup>-10</sup> g	Volumen in 10 <sup>-11</sup> ccm	Masse in 10 <sup>-11</sup> g
0.09	2.22	3.4	1.6	2.0	1.0	2.6
0.10	3.89	4.2	3.2	3.8	2.2	5.4
0.10	6.67	5.5	7.1	7.3	5.0	12.5
0.10	8.33	6.2	9.9	11.1	6.9	17.3
0.11	11.11	6.8	13.2	14.7	9.3	23.2
0.11	11.11	6.8	13.2	14.7	9.4	23.6
0.11	8.89	6.1	9.5	10.5	7.1	17.7
0.11	7.78	5.7	7.7	8.6	5.9	14.7

Frage, was mit den Flüssigkeitshüllen geschieht, wenn die Flocken durch Schütteln abgebaut werden. Hier bestehen als Extreme zwei Denkmöglichkeiten: 1. Die Flüssigkeitshüllen bleiben während des Schüttelns erhalten. Dann müßten, wenn nach beendetem Schütteln aufs neue Flocken entstehen, im wesentlichen die gleichen Flüssigkeits-Anteile wie beim erstenmal in den Flocken enthalten sein. 2. Die Flüssigkeitshüllen werden während des Schüttelns abgebaut. Dann müßte sich die Flüssigkeit der Hüllen während des Schüttelns gleichmäßig mit dem Dispersionsmittel vermischen. Trifft dies zu, so müßten beträchtliche Anteile der ursprünglichen Hüllen-Flüssigkeit in dem nicht fixierten Anteil des Dispersionsmittels zurückbleiben, wenn nach beendetem Schütteln aufs neue Flocken entstehen. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten läßt sich durch einen Versuch entscheiden.

Versuch: In 25 ccm einer 0.01-m. Salzsäure, die durch eine geringe Menge Kaliumpermanganat<sup>18)</sup> violett gefärbt war, wurden 0.75 g Bolus alba durch Schütteln suspendiert. In dieser Suspension entstanden Flocken, deren Flüssigkeit violett gefärbt war. Nachdem sich die Flocken nahezu vollständig zu Boden gesetzt hatten, wurde die geklärte violette Flüssigkeitsschicht vorsichtig abgehoben, wobei ein Aufwirbeln des Bodensatzes möglichst vermieden wurde. Dann wurde der violette Bodensatz ebenso vorsichtig mit 0.01-m. Salzsäure, die kein Kaliumpermanganat enthielt, überschichtet und der Klärzylinder nahezu vollständig mit dieser farblosen Salzsäure gefüllt, verschlossen und 1 Min. kräftig geschüttelt. Nach beendetem Schütteln entstanden neue Flocken. Nachdem sich diese Flocken zu Boden gesetzt hatten, war die geklärte Flüssigkeit stark violett gefärbt, während die Färbung des Bodensatzes wesentlich schwächer war als beim erstenmal.

Wie der Versuch ergibt, vermischt sich während des Schüttelns die Flüssigkeit der Hüllen mit dem Dispersionsmittel. Die Flüssigkeitshüllen der einzelnen Bulus-Teilchen werden also durch kurzes Schütteln abgebaut. In derselben Weise wirken auch schon stärkere Strömungen im Dispersionsmittel auf die Flüssigkeitshüllen ein.

#### 9. Übertragung der gefundenen Ergebnisse auf die thixotropen Gele.

Wenn ich meine Beobachtungen an den grobdispersen Flocken von Bolus alba mit den Angaben H. Freundlichs<sup>27)</sup> über die thixotropen Gele

<sup>27)</sup> H. Freundlich, B. 61, 2219—2233 [1928]; Kolloid-Ztschr. 46, 289—299 [1928].

vergleiche, so scheint mir, daß bei den Erscheinungen der Thixotropie im kolloiden und im grobdispersen Gebiet ganz entsprechende Verhältnisse vorliegen<sup>28)</sup>. Man hat also ganz allgemein anzunehmen, daß in einem thixotropen Gel die dispergierten Teilchen von fixierten Flüssigkeitshüllen umgeben sind. Die Dicke der Flüssigkeitshüllen hängt, außer von der dispersen Phase, unter sonst gleichen Bedingungen weitgehend vom Dispersionsmittel ab, insbesondere auch von der Art und der Konzentration der darin gelösten Stoffe. Wird das Gel kräftig geschüttelt, so werden die Flüssigkeitshüllen abgebaut. Dadurch entsteht ein Sol, in welchem die dispergierten Teilchen beweglich sind. Dieses Sol verschwindet nach dem Aufhören des Schüttelns in dem Maße, wie die Flüssigkeitshüllen der einzelnen dispergierten Teilchen und damit zugleich auch das Gel aufs neue entstehen.

#### Zusammenfassung.

1. Die Flocken und der Bodensatz, welche in elektrolyt-haltigen wäßrigen Suspensionen dispergierter grober Teilchen von Bolus alba entstehen, zeigen thixotrope Eigenschaften. — 2. In elektrolyt-haltigen wäßrigen Suspensionen von Bolus alba berühren sich die einzelnen Bolus-Teilchen nicht unmittelbar. Jedes Bolus-Teilchen ist vielmehr völlig von Flüssigkeit umgeben. — 3. Das Volumen der Flüssigkeit in den Flocken ist im Vergleich zum Gesamtvolumen der Bolus-Teilchen in den Flocken sehr groß. Es betrug in den untersuchten Fällen je nach den Versuchs-Bedingungen das 2.6-fache bis 26.6-fache des zugehörigen Volumens an Bolus. — 4. Soweit das Dispersionsmittel keine stark adsorbierbaren Stoffe enthält, besteht die Flüssigkeit in den Bolus-Flocken praktisch aus unverändertem Dispersionsmittel. — 5. In der Flocke sind sowohl die einzelnen Bolus-Teilchen wie die Flüssigkeit, welche die einzelnen Bolus-Teilchen umgibt, fixiert. — 6. Es wird eine Methode angegeben, mit der sich die mittlere Dicke der Flüssigkeitshüllen der einzelnen Bolus-Teilchen in den Flocken bestimmen läßt. — 7. Die mittlere Dicke der Flüssigkeitshüllen um die einzelnen Bolus-Teilchen ändert sich unter sonst gleichen Bedingungen mit der Art und der Konzentration der Elektrolyte. In den untersuchten Fällen schwankte die mittlere Dicke der Flüssigkeitshüllen je nach den Versuchs-Bedingungen zwischen 1.0 und 3.4  $\mu$ . — 8. Es wird eine Methode angegeben, mit der sich das mittlere Volumen der zu Boden sinkenden Flocken und die mittlere Masse an Bolus in den einzelnen zu Boden sinkenden Flocken bestimmen lassen. — 9. Bei dem Entstehen der Bolus-Flocken sind zwei Teilvorgänge zu unterscheiden: a) das Entstehen von Flüssigkeitshüllen um die einzelnen Bolus-Teilchen und b) das Zusammentreten der bereits minder oder mehr von Flüssigkeit umhüllten Bolus-Teilchen zu Flocken. Diese beiden Teilvorgänge verlaufen weitgehend unabhängig voneinander nach verschiedenen Gesetzen. — 10. Bei kräftigem Schütteln verlaufen beide Teilvorgänge in umgekehrter Richtung. — 11. Die gefundenen Ergebnisse werden auf die thixotropen Gele übertragen.

<sup>28)</sup> Eine Übertragung der hier beschriebenen Ergebnisse auf kolloide Systeme halte ich für erlaubt. Denn bei qualitativen Untersuchungen habe ich gefunden, daß zwischen grobdispersen und kolloiden Systemen von Bolus alba im Hinblick auf die beschriebenen Vorgänge kein grundsätzlicher Unterschied besteht.