

Es ist die kritische Temperatur der Entmischung (Milchtrübe) erreicht. Je nach dem Gang der Kühlung traten mit einem Male entweder einzelne Tröpfchen hervor, so daß man sie beim Entstehen zählen konnte, oder mehrere zusammen als ein Konglomerat von Tröpfchen, die, wenn die Temperatur noch tiefer fiel, sich zu größeren vereinigten.

Bei langsamem Abkühlung konnte an Stellen, wo ein Tropfen sich bildete, eine örtliche Zackbewegung der Tropfenoberfläche beobachtet werden; die Trennungsflächen der beiden Phasen traten mit der Kühlung allmählich schärfer hervor, bis die Tröpfchen als blendend leuchtende Kreise erschienen.

Höchst interessante Erscheinungen kann man auch bei der Erwärmung der entmischten Lösung beobachten: die Oberfläche der Tropfen bekommt eine kolossale Beweglichkeit, ein Flimmern und Fortschleudern von kleinen Submikronen findet statt, die Grenzfläche wird undeutlich, die Tropfen werden kleiner und verschwinden endlich.

Noch deutlicher werden die Erscheinungen, wenn etwas Amylen verdunstet ist. Da kann man beobachten, wie zwei Tropfen in Vereinigung begriffen sind, man kann das langsame Zusammenfließen derselben durch Erwärmung unterbrechen, die Konturen und Flimmerbewegung verschwinden sehen und dann durch Abkühlung die beiden Tropfen an derselben Stelle wieder auftreten lassen.

Diese Phänomene sind ganz anderer Art, als sie bei der Entmischung kolloider Lösungen, etwa bei der Gallertbildung, eintreten. Die beiden Phasen bleiben in allen Stadien tropfbar flüssig und haben zunächst nahezu dieselbe Zusammensetzung.

Eine Eigentümlichkeit ist es insbesondere, durch welche also sich diese Gebilde von den bisher besprochenen unterscheiden: die beiden Bestandteile der Flüssigkeitspaare sind ineinander zu einem beträchtlichen Grade als Kristalloide löslich. Dabei nimmt die gegenseitige Löslichkeit mit der Temperatur zu, so daß die sich berührenden Phasen ihre Zusammensetzung fortwährend durch Austausch von Molekülen ändern. Bei der kritischen Temperatur ist die Zusammensetzung der beiden Phasen nahezu identisch, und bei höheren geben sie eine fast homogene Lösung.

Bei Protonen findet ein solcher Austausch nicht statt; sie behalten ihre Zusammensetzung¹¹⁾. — Wollte man die Moleküle der Bestandteile dieser Mischungen als Protone ansehen, so würden in den submikroskopischen Tröpfchen Polyone sehr wechselnder Zusammensetzung vorliegen.

Der Begriff Primärteilchen sollte aber nicht so sehr erweitert werden, daß er die Kristalloidmoleküle miteinschließt, sondern höchstens auf solche Moleküle, die groß genug sind, Pergamentmembranen nicht zu durchdringen. Auch erscheint es zweckmäßig, diese vorübergehend entstehenden Tröpfchen, die stetem Wechsel in der Zusammensetzung und Größe unterliegen, als einen besonderen Typus von Teilchen zu unterscheiden; wir wollen sie daher kurz als Vacillone bezeichnen.

Ob solche Vacillone in der Kolloidchemie eine bedeutende Rolle spielen? Es ist keinesfalls leicht, sie zu fassen. Am ehesten dürften den Vacillonen ähnliche Gebilde in ternären Systemen auftreten (z. B. bei Harzlösungen in Alkohol + Wasser; Gelatine in Wasser + Alkohol u. dgl.), in Fällen also, wo zwei Bestandteile unbegrenzt mischbar sind, der dritte aber nur in einem derselben löslich ist. In der Harzlösung würde also Harz der dritte Bestandteil sein, der, indem er durch Wasser ausgeschieden wird, einen Teil des Alkohols festhält; so könnten Teilchen entstehen, bei denen Alkohol und Wasser die variierenden Bestandteile sind. Es ist aber nicht unmöglich, daß auch in binären Systemen Vacillone auftreten.

Wir haben also zu unterscheiden zwischen flüssigen Primärteilchen unveränderlicher Zusammensetzung (Protone), die in echten Emulsionen vorkommen, und Tröpfchen variabler Zusammensetzung der Lösungen im kritischen Gebiet, den Vacillonen. Diesen verwandt sind die noch komplizierteren Teilchen der ternären Gemische.

In diesem kurzen Vortrage konnte ich nur einige Grundbegriffe kurz besprechen, die für die künftige Kolloidchemie von fundamentaler Bedeutung sind. Es handelt sich hier nicht um Phantasiegebilde, sondern um Vorstellungen, die auf Grund der Erfahrung gewonnen wurden. Bei einer Anzahl von kolloiden Systemen sind wir schon recht gut über die Natur der in ihnen enthaltenen Teilchen orientiert. So wissen wir schon recht genau Bescheid über die Natur des kolloiden Goldes, der Zinnsäure, des Cassiusschen Purpurs; auch das kolloide Vanadinpentoxyl, ferner Schwefel- und manche andere Hydrosole sind in dieser Richtung gut untersucht.

Die kurzen Ausführungen des heutigen Vortrags werden einen Begriff geben von der ungeheuren Mannigfaltigkeit, die allein auf die Struktur der Teilchen zurückzuführen ist. Unvergleichlich größer wird diese Mannigfaltigkeit noch bei Berücksichtigung der elektrischen Ladung der Teilchen und der chemischen Eigenart der einzelnen Hydrosole. Das Studium der elektrischen Ladungen hat zu einem neuen Mizellbegriff geführt, über den ich an anderer Stelle¹²⁾ eingehend berichtet habe.

Wenn die Komplikation bei den Kolloiden auch eine außerordentlich große ist, so verfügen wir heute doch über eine Anzahl von Methoden, die uns in den Stand setzen, ihre Mannigfaltigkeit zu entwirren. [A. 147.]

¹¹⁾ Von einer minimalen Löslichkeit, die theoretisch vorausgesetzt wird, wollen wir hier absehen.

¹²⁾ Über einige Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie II. Ztschr. f. phys. Chem., Bd. 101, S. 92 [1922].

Zur Kohlenoxydabsorption mittels salzsaurer Cuprochloridlösung, unter Verwendung eines Reduktionsmittels.

Von Ing. ALFRED KROPF, Wien.

(Eingeg. 27.5. 1922.)

Im Chemischen Zentralblatt vom Jahre 1920, Bd. IV, Heft Nr. 2, Seite 26 (14. Juli 1920) finde ich, verspätet, ein Referat einer Arbeit von Francis C. Krauskopf und L. H. Purdy¹⁾: „Eine praktische Methode zur Herstellung einer salzsäuren Lösung von Cuprochlorid zum Gebrauch bei Gasanalysen“. Die Verfasser stellen in einfacher Weise die Cuprochloridlösung so dar, daß sie eine salzsäure Lösung von Cuprochlorid mit so viel von einer konzentrierten Lösung von Stannochlorid versetzen, bis Entfärbung und somit vollständige Reduktion des Cuprisalzes zu Cuprochlorid eingetreten ist. Das in der Lösung anwesende Stannichlorid ist auf die Kohlenoxydabsorption ohne Einfluß.

Damit werde ich auf meine Arbeiten des Studiums der Kohlenoxydabsorption mittels Kupferchloridlösungen, die ich in der zweiten Hälfte 1916 und dann 1917 mit praktischen Versuchen im chemischen Laboratorium der Poldihütte, Tiegelgußstahlfabrik, Kladno, ausführte, erinnert. Die Arbeiten führten unter anderm auch dazu, absorptionsfähigere oder haltbarere salzsäure wie auch ammoniakalische Kupferchloridlösungen herzustellen, und mehrfache Versuche zeigten, daß für salzsäure Cuprochloridlösung das Stannochlorid als dauerndes Reduktionsmittel und Calciumchlorid als ausfallendes Mittel bei ammoniakalischen Cuprochloridlösungen am geeignetsten sind. Die beiden anderen Chemiker am obengenannten Laboratorium Robert Weihrich und später Emil Keck, benutzten bereits so zugerichtete Lösungen, und ich sammelte zu der Zeit eine Reihe von Resultaten, die in Kurven dargestellt, gegenüber den Werten von alten Lösungen recht gute Vergleichsbilder boten. Ich selbst hielt dieses praktische Ergebnis nicht für so wichtig, um sie in Fachzeitschriften zu veröffentlichen, hole dies aber, angesichts obengenannter Veröffentlichung nach.

Bei der salzsäuren wie auch ammoniakalischen Cuprochloridlösung sinkt der Grad der Absorptionsfähigkeit, von der Kohlenoxydaufnahme oder -anlagerung abgesehen, auch in dem Maße, als sich die Lösung oxydiert. Gelegenheiten zur Oxydation sind vielfach vorhanden. Das Salz selbst, das zur Herstellung der Lösung dient, besteht nur in ganz frischem Zustande quantitativ aus Cuprochlorid, gelagertes Salz, ganz besonders von geöffneten Flaschen, enthält stets kleinere oder größere Mengen von Cuprisalzen. Dies kann man bei der Herstellung der salzsäuren Lösung daran erkennen, daß die Lösung nicht farblos, sondern hell- bis dunkelgelbgrün wird. Da die Auflösung auch noch an der Luft vorgenommen wird, tritt eine weitere Oxydation ein. Wird die Lösung auf Vorrat hergestellt, so werden diese Oxydationsvorgänge in der Weise wieder rückgängig gemacht, daß man die oxydierte Lösung mit metallischem Kupfer in Form von Kupferspänen bei dauernder Einwirkung dieser auf die Lösung reduziert. Durch schwache Erwärmung wird die Reduktion beschleunigt. Wird die Lösung jedoch aus den Vorratsflaschen in die Pipetten gefüllt, so tritt wieder eine merkliche Oxydation ein, die mit der Verwendung der Lösung bei der Analyse weiter fortschreitet, hervorgerufen nicht durch das zu untersuchende Gas, welches ja keinen Sauerstoff mehr enthalten darf, als vielmehr dadurch, daß die Pipetten nicht so dicht schließen, um die Luft völlig abzuhalten.

Diesem Übelstand wollte ich zunächst dadurch abhelfen, daß ich kleine Kupferspiralen in die Pipetten, soweit dies möglich war, einsetzte. Die Einwirkungsdauer des metallischen Kupfers auf die Lösung war aber zu kurz, um die oxydierte Lösung bis zur Neuverwendung wieder völlig zu reduzieren. Dagegen war Zinnochlorid außerst wirksam. Die salzsäure Kupfersalzlösung entfärbte sich sofort oder nach einiger Zeit, je nach dem Oxydationsgrade, nach Zusatz einer entsprechenden Menge von Stannochlorid. Durch vielfache Versuche konnte ich einen merkbaren schädlichen Einfluß des zugesetzten Stannochlorids bei den Kohlenoxydgasabsorptionen nicht beobachten, wohl konnte ich aber feststellen, daß die Lösungen für Kohlenoxyd absorptionskräftiger blieben und sich langsamer verbrauchten.

Um eine weitere Oxydation der Cuprosalzlösung durch den Luftsauerstoff während des Arbeitens hintanzuhalten, setzte ich stets einen Überschuß von Stannochlorid der Lösung zu. Auch ein Überschuß von Stannochlorid zeigte keinen nachteiligen Einfluß.

In den umstehenden zwei Schaubildern will ich einmal die Absorptionsfähigkeit einer salzsäuren Cuprochloridlösung, die auf gewöhnliche Art hergestellt wurde, und das andere Mal die Absorptionsfähigkeit einer salzsäuren Cuprochloridlösung, die mit einem Zusatz von Stannochlorid zugesetzt wurde, darstellen. Die linienmäßig eingzeichneten Resultate sind das Mittel aus recht zahlreichen Untersuchungen. Analysiert wurde stets Generatorgas folgender durchschnittlicher Zusammensetzung:

¹⁾ F. C. Krauskopf und L. H. Purdy, Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 158—161. 1. 2. [1920], 26. 5. [1919] Madison, Wisconsin Univ.

$$\begin{aligned}
 \text{CO}_2 &= 3,0\% \\
 \text{CnH}_2\text{n} &= 0,2\% \\
 \text{CO} &= 28,0\% \\
 \text{CH}_4 &= 2,5\% \\
 \text{H}_2 &= 13,0\% \\
 \text{N}_2 &= \text{Rest.}
 \end{aligned}$$

Absorbiert wurde das Kohlenoxyd mit zwei salzsauren Cuprochloridlösungen, die letzten kleinen Reste an Kohlenoxyd wurden mit einer ammoniakalischen Cuprochloridlösung weggemessen. (In den Schaubildern nicht verzeichnet.)

Die Lösungen wurden auf folgende Art hergestellt:

100 g Cuprochlorid (pulv., Merck) wurden in 1 l Salzsäure (1,19) gelöst, mit losen Kupferspänen im Vorratskolben versetzt und hierauf so lange mäßig erwärmt (auf etwa 60° C) bis die Lösung farblos war.

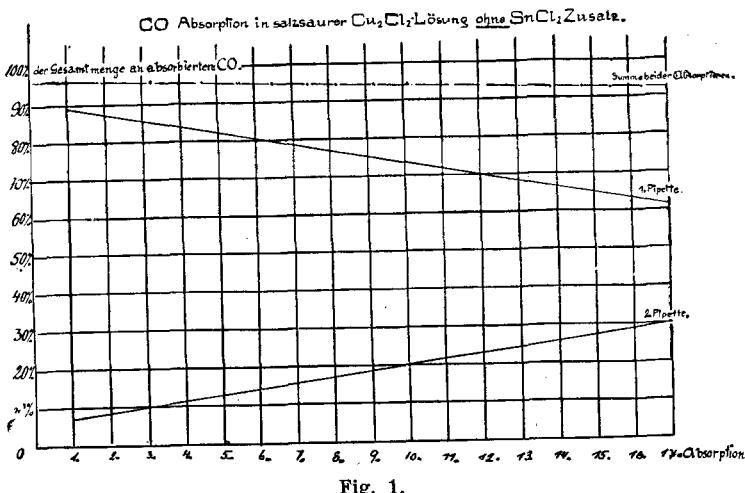
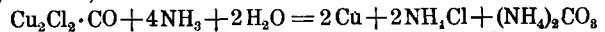


Fig. 1.

Danach wurde sorgfältig abgekühlt und die Lösung entweder gleich zur Füllung der Pipetten benutzt oder möglichst luftdicht aufbewahrt. Für den Gebrauch wurden 400 ccm der konzentrierten Lösung mit 100 ccm Wasser verdünnt, um die Tension herabzusetzen. Das Stanno-chlorid wurde in festem Zustande direkt in die zu füllende Pipettengugel eingetragen. Aus Sparsamkeitsgründen benutzte ich die bekannten Ventilpipetten von Göckel. Die beiden letzten Kugeln wurden mit salzsaurem Wasser als Absperrflüssigkeit gefüllt. Einer Kugelfüllung wurden 1 g Stanno-chlorid zugesetzt. Von der Verwendung einer konzentrierten Lösung von Stanno-chlorid wurde abgesehen, da diese auf die Dauer unhaltbar erschien und sonst auch die Kupferchloridlösung nur unnütz verdünnt worden wäre.

Was den Zusatz von Calciumchlorid zu der ammoniakalischen Lösung betrifft, so hatte dieses den Zweck, das nach der Gleichung:



gebildete Ammoniumcarbonat umzusetzen und auszufallen, um eine mögliche Dissoziation des Salzes hintanzuhalten und die Lösung selbst

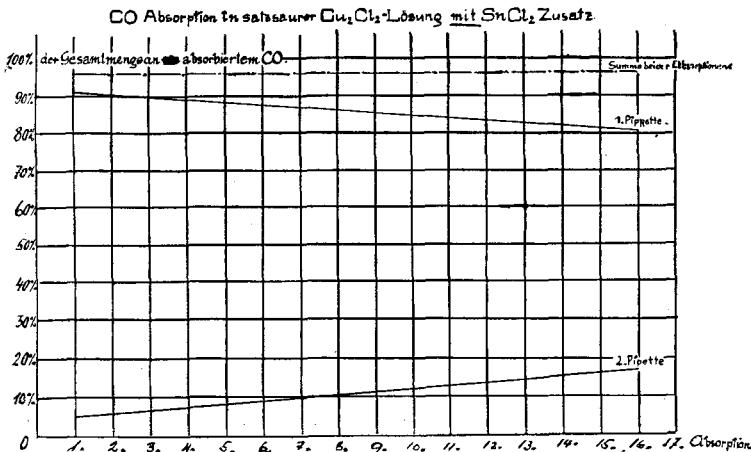


Fig. 2.

mit dem gebildeten Salz nicht zu überlasten. Die Beobachtungen darüber wurden jedoch unterbrochen, so daß kein abschließendes Urteil mitgeteilt werden kann.

Der Mangel und die hohen Kosten der Reagenzien während des Krieges und danach waren Veranlassung, gebrauchte Kupferchloridlösungen zu regenerieren. Die Lösungen wurden eingedampft, mit der entsprechenden Menge Chlorwasserstoff (1,19) versetzt, mit Kupferspänen bis zur Entfärbung mäßig erwärmt und unter Zusatz von Stanno-chlorid in die Pipetten gefüllt. Dieses Regenerierungsverfahren wurde wegen der schließlichen Anhäufung des Zinntetrachlorides nur beschränkt durchgeführt.

Zusammenfassung: Wie Versuche aus den Jahren 1916 und 1917 ergaben, übt der Zusatz einer entsprechenden Menge von Stanno-chlorid zu salzsauren Cuprochloridlösungen nicht nur in dem Sinne eine günstige Wirkung auf die Lösung aus, daß es gegebenenfalls anwesende Cuprisalze reduziert, es macht dadurch auch die Lösungen für Kohlenoxyd absorptionskräftiger und durch einen geringen Überschuß daran haltbarer.

[A. 107.]

Konstruktion von Elektroden aus Glanzplatin und Meßmethoden mit denselben.

Von Dr. A. EILERT, Braunschweig.

[Schluß von Seite 446.]

Was nun die Berechnung der Leitfähigkeitswerte selbst betrifft, so ist als wichtig folgendes zu berücksichtigen: Aus der Brückenableitung, dem Vergleichswiderstand, dem Leitvermögen der $\frac{1}{50}$ n. Chlorkaliumlösung bei 21° würde sich in der üblichen Weise eine Widerstandskapazität von $95,69 \times 0,002553 = 0,2443$ berechnen. Legt man diesem Wert Leitfähigkeitsbestimmungen zugrunde, so ergeben sich merklich zu hohe Werte. Der Grund dafür liegt einfach darin, daß der innere Widerstand des Apparates („Widerstand der Zuleitung“) so groß ist, daß er neben dem der Eichlösung nicht zu vernachlässigen ist. Er muß also wie beim inneren Widerstand eines Galvanometers durch eine Eichung mit zwei bekannten Widerständen eliminiert werden. Das kann in folgender Weise geschehen.

Die Widerstandskapazität läßt sich darstellen durch die Gleichung

$$k = \kappa \cdot (W - W_i) \quad (1)$$

wobei κ die spezifische Leitfähigkeit, W den Gesamtwiderstand und W_i den inneren Widerstand der Elektroden bezeichnen. Arbeitet man nun bei konstanter Temperatur mit verschiedenen Lösungen, so nimmt die Gleichung (1) für die eine Lösung die Form

$$k = \kappa_1 \cdot (W_1 - W_i) \quad (2)$$

für die andere die Form

$$k = \kappa_2 \cdot (W_2 - W_i) \quad (3)$$

an, wobei die Buchstaben sinngemäß analoge Bedeutung, wie bei (1) beschrieben, haben. Durch Division von (2) und (3) ergibt sich:

$$1 = \frac{\kappa_1 \cdot (W_1 - W_i)}{\kappa_2 \cdot (W_2 - W_i)} \quad (4)$$

und daraus:

$$W_i = \frac{\kappa_1 \cdot W_1 - \kappa_2 \cdot W_2}{\kappa_1 - \kappa_2} \quad (4)$$

Es geht aus Formel (4) ohne weiteres hervor, daß die Genauigkeit in der Bestimmung von W_i um so größer sein wird, je weiter die spezifischen Leitfähigkeiten κ_1 und κ_2 auseinanderliegen. Man wird darauf bei der Wahl der Lösungen achten müssen. Ist W_i durch Formel (4) berechnet, so ergibt sich aus einer der Formeln (2) oder (3) sofort die wahre Widerstandskapazität des Gefäßes. Folgende Versuche mögen das Gesagte illustrieren.

Im Oktober 1921 wurde von mir gefunden bei einer Thermostaten-temperatur von 18,08°:

Tabelle 1.

Elektrolyt	Rheostatenwiderstand	Dem gesuchten Widerstd. entsprechende Brückenableitung	Daraus berechneter Gesamt-widerstand	Aus Gleichung (4) berechneter innerer Widerstand	Wahre Widerstandskapazität des Gefäßes
$\frac{1}{50}$ n. KCl-Lös.	100	5,000	100,00	7,60	nach Gl. (2) 0,2219
$\frac{1}{100}$ n. KCl-Lös.	200	4,850	188,35		nach Gl. (3) 0,2218

Als Mittel aus den Werten der letzten Spalte ergibt sich also für die wahre Widerstandskapazität 0,2219. Die scheinbare berechnet sich im ersten Fall zu 0,2402; im zweiten Fall zu 0,2311. Wäre es möglich, den Widerstand sehr schlecht leitender Lösungen hinreichend genau zu bestimmen, so würde bei der Leitfähigkeitsbestimmung derartiger Lösungen die scheinbare Widerstandskapazität mit der wahren praktisch zusammenfallen, da dann W_i gegen W klein wird. In der Tat sieht man aus diesen Versuchen, daß die scheinbare Konstante bei zunehmendem Widerstand der Lösung sich der wahren nähert.

Ende April 1922 wurde der gleiche Apparat zur Untersuchung einer Reihe von Essigsäurelösungen bei 18,08° benutzt. Unter Einsetzen des oben genannten Wertes für den inneren Widerstand und die wahre Widerstandskapazität ergaben sich innerhalb der Versuchsfehler stets die von Kohlrausch gefundenen Zahlen.

Der einzige Unterschied von Messungen mit diesen Leitfähigkeitsgefäßen gegenüber den üblichen ist der, daß statt einer Eichung zwei benötigt werden, eine einmalige, leicht getane Arbeit. Auch die Rechnung ist, wie oben gezeigt wurde, nur ganz unwesentlich erschwert.