

Zur Erscheinung und Theorie der Sedimentation von Salzen in Flüssigkeiten

Von Prof. Dr. K. L. WOLF und R. KURTZ, Kirchheimbolanden/Pfalz

Laboratorium für Chemie der Grenzflächen

Es wurden verschiedene Salze in polaren und dipolfreien Flüssigkeiten suspendiert und das Volumen der Salze nach dem Absetzen gemessen. Durch Zugabe oberflächenaktiver Substanzen nimmt das Sedimentationsvolumen ab. Dieser Effekt wird mit der Adsorption in Zusammenhang gebracht. Eine größere Anzahl von Thixotropien wurden beobachtet.

Problemstellung

Beim Absetzen fein zerteilten Calciumcarbonats in verschiedenen Flüssigkeiten wurden einige ausgeprägte Gesetzmäßigkeiten beobachtet¹⁾: Das Salz nimmt in unpolaren Flüssigkeiten bei grobflockiger und zur Thixotropie neigender Struktur des Sedimentes und klarer überstehender Flüssigkeit verhältnismäßig große Volumina ein. In Dipolflüssigkeiten mit leicht zugänglicher polarer Gruppe sind die Sedimentvolumina bei leichtbeweglichem, feinkörnigem und nicht zur Thixotropie neigendem Sediment und leichter Trübung der überstehenden Flüssigkeit klein. Bei Lösungen polarer Stoffe in dipolfreien Flüssigkeiten (z. B. von Stearinsäure in Tetrachlorkohlenstoff) werden für das Sedimentvolumen Kurven erhalten, deren Konzentrationsabhängigkeiten zu denen der Adsorptionsisothermen reziprok sind (Erscheinung der Sedimentaktivität). Über eine Verallgemeinerung durch Fortsetzung der Beobachtungen an einer größeren Anzahl von Pulvern, vorzüglich Salzen, wird berichtet.

Methode

Eine abgewogene Menge (1,500 g) des durch Sieben auf einheitliche Korngröße normierten Pulvers wird in kalibrierten Standzylindern mit eingeschliffenen Stöpseln mit jeweils 10 cm³ Flüssigkeit bzw. Lösung überschichtet und mehrmals aufgeschüttelt. Das Sedimentvolumen wird während des Absetzens in regelmäßigen Zeitabständen abgelesen, bis sich ein konstanter Wert eingestellt hat. Der Vorgang wird wiederholt. Die absolute Ablesegenauigkeit ist bei kleinen, feinkörnigen Sedimenten größer als bei großen grobflockigen, die relative Ablesegenauigkeit beträgt durchweg etwa 2–3%.

Die Salze wurden durch Sieben homogenisiert. Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Sedimentvolumens von der Korngröße, Bild 1, wurden verschiedene Fraktionen, also etwa die Fraktion zwischen 0,10 und 0,15 mm, verwandt, zu den übrigen Messungen durchweg Pulver mit Korngrößen unter 0,10 mm, die durch Sieben mit einem Sieb der Maschenweite 0,10 mm erhalten wurden.

Substanzen

Natrium- und Kaliumchlorid wurden je würfelig und oktaedrisch kristallisiert von der *Kaliforschungsstelle* zur Verfügung gestellt. Die beiden würfelig kristallisierenden Formen, im folgenden kurz NaCl_w und KCl_w genannt, wurden aus natürlichen, sehr reinen Vorkommen durch Zerkleinern und Sieben gewonnen. Der Sylvinit enthält etwas beigemengtes Steinsalz. Im Kristallgitter war aber kein Natrium enthalten. — Das oktaedrisch kristallisierte Steinsalz (NaCl_{okt}) wurde durch Kristallisation aus stark Harnstoffhaltiger Lösung hergestellt. Der Harnstoff wurde

durch mehrmaliges Ausdecken mit vergälltem Alkohol weitgehend entfernt. Oberflächliche Verunreinigungen durch geringe Mengen Harnstoff waren nicht auszuschließen. — Das oktaedrisch kristallisierte Kaliumchlorid (KCl_{okt}) wurde durch Kristallisation des chemisch reinen Salzes unter Zusatz geringer Mengen (etwa 0,1 bis 0,2%) PbCl_2 hergestellt. Das PbCl_2 wurde in das Gitter des KCl eingebaut. Die oktaedrischen Produkte wurden nicht zerkleinert und ließen sich von den würfelig gebrochenen Teilchen der natürlichen Formen deutlich unterscheiden, da sie im Mikroskop gut ausgebildete Oktaederflächen zeigten. Die oktaedrischen Formen waren beim Lagern veränderlich: die Pulver ergaben nach zwei- bis dreiwöchentlicher Aufbewahrung in dichten Schliff-Flaschen kleinere Sedimentvolumina als ursprünglich. Bei dem offenbar besonders (feuchtigkeits-)empfindlichen NaCl_{okt} wurden nach etwas längerer Lagerung selbst in CCl_4 Sedimentvolumina gemessen, die kaum größer waren als die anfänglich nur in den Alkoholen und der gesättigten wäßrigen Lösung beobachteten. Ähnliche, schwache Lagerungseffekte traten nur noch — vereinzelt — bei Langbeinit und Kieserit auf.

Schönit, Langbeinit und Kieserit waren ebenfalls von der *Kaliforschungsstelle* zur Verfügung gestellt worden. Die beiden letzten Salze wurden mechanisch zerkleinert. Nur der Schönit wurde nach Kristallisation durch Sieben auf die gewünschte Korngröße sortiert.

Strontiumsulfat wurde „gefällt weiß“, Bariumsulfat „chemisch rein, für Röntgenuntersuchungen DAB 6“ von *Riedel de Haen* bezogen. Bariumsulfat „reinst, für Röntgenuntersuchungen DAB 6“ von *Merck* zeigte bei vergleichenden Messungen die gleichen Ergebnisse. Die Sedimentvolumina lagen hier immer entsprechend einem etwas höheren Gehalt an Korngrößen < 0,06 mm des auf 0,10 mm Korngröße gesiebten Produktes etwa 15% über denjenigen des Produktes von *Riedel de Haen*, das seinerseits etwas besser reproduzierbare Werte lieferte.

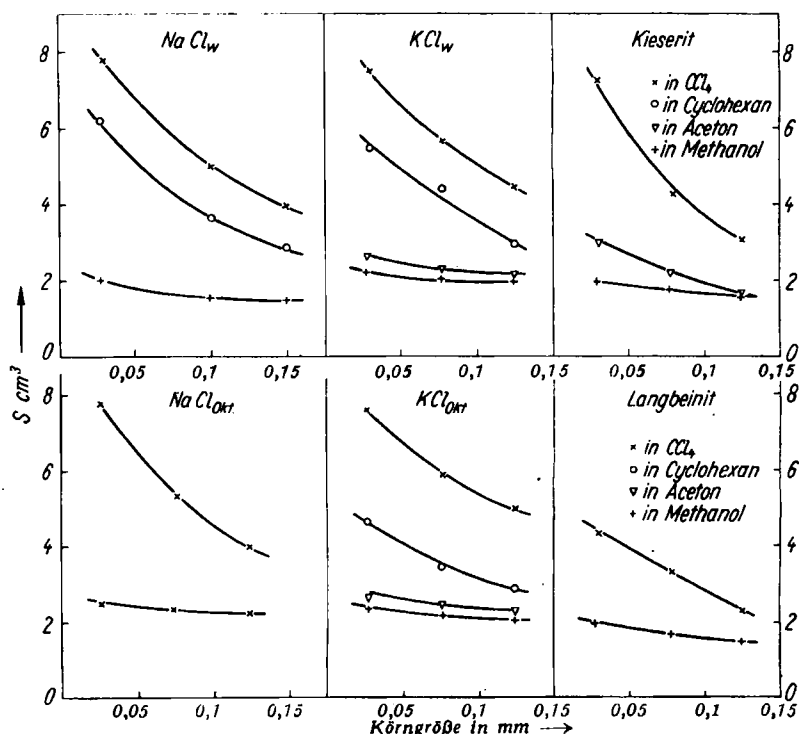


Bild 1

Abhängigkeit des Sedimentvolumens von der Korngröße

¹⁾ K. L. Wolf u. D. Kuhn, diese Ztschr. 63, 277 [1951].

Bei Calciumcarbonat brachte ein von der BASF und ein von Merck („gefällt, rein DAB 6“) geliefertes Pulver die gleichen Werte wie ein CaCO_3 p. a. Dagegen ergab ein durch Fällen gewonnenes Produkt der Blendax G.m.b.H. in CCl_4 wesentlich größere und zugleich schwerer reproduzierbare Sedimentvolumina. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde das CaCO_3 p. a. verwandt.

Neben diesen Salzen untersuchten wir das Polymorphenpaar Rutil und Anatas („Titanweiß“ Kronos A und B von Bayer-Elberfeld) und — in einigen orientierenden Messungen — handelsübliche Stärke und Staubzucker. Auch diese Substanzen wurden durch Sieben auf Korngrößen unterhalb von 0,10 mm sortiert.

Die zur Sedimentation benutzten organischen Flüssigkeiten und sedimentaktiven Zusätze wurden zum größten Teil von der BASF in reiner Form zur Verfügung gestellt. Sie wurden jeweils durch (Vakuum-)Destillation gereinigt, sowie sorgfältig getrocknet. Der Tetrachlorkohlenstoff, der sowohl für die laufende Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse als auch für die Untersuchung der Sedimentaktivitäten verwendet wurde, stammte von Merck („reinst, schwefelfrei Erg. B 6“) sowie von der BASF. Beide Produkte, die vor der Reinigung etwas voneinander abweichende Werte für die Sedimentvolumina lieferten, ergaben nach der Reinigung mit allen Pulvern etwas höhere und stets übereinstimmende Werte.

Fast alle Pulver zeigten über einen längeren Zeitraum, auch nach mehrmonatiger Lagerung in Schliff-Flaschen, gleichbleibende Sedimentvolumina. Lediglich die oktaedrisch kristallisierten Alkalihalogenide erwiesen sich als labil. Gelegentliche geringere Schwankungen wurden bei Langbeinit, Kieserit, BaSO_4 -Merck und CaCO_3 -Blendax beobachtet.

Beobachtungen in reinen Flüssigkeiten

In reinen polaren Flüssigkeiten werden bei flockiger Struktur des Sedimentes im allg. große, in Flüssigkeiten mit frei liegender, leicht zugänglicher polarer Gruppe bei feinkörniger bis pulvriger Struktur des Sedimentes kleine Sedimentvolumina S beobachtet, Bild 2. In Flüssigkeiten, z. B. Äthern und Estern, in deren Molekeln die mittelstarke polare Gruppe tiefer eingebaut ist als etwa bei den Alkoholen, so daß der kleinste Abstand r_0 , bis auf

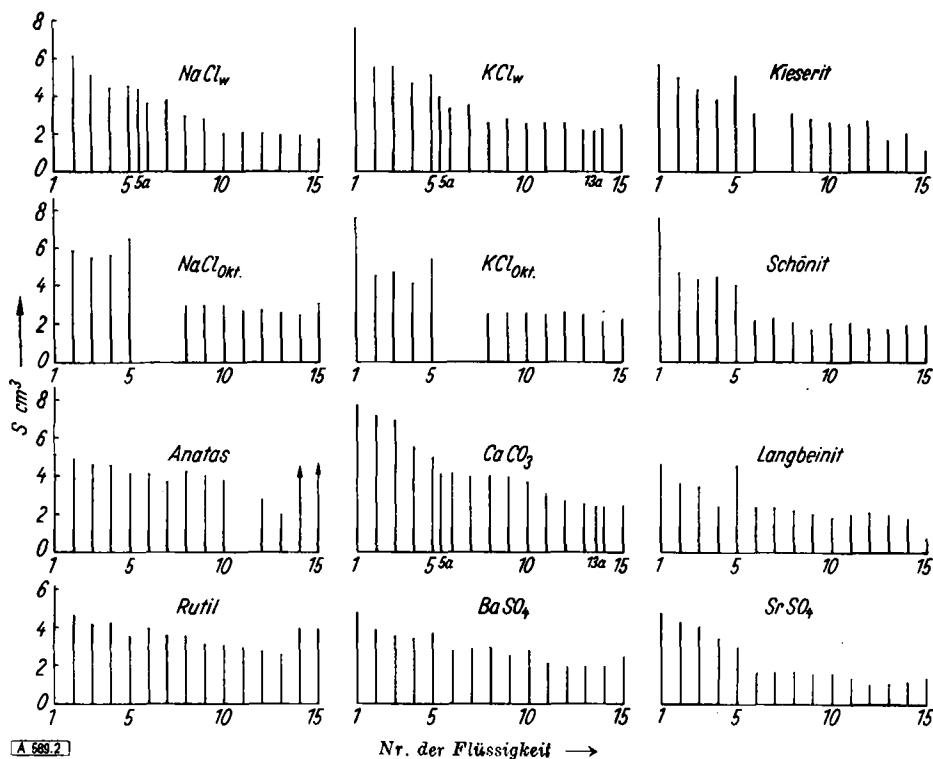


Bild 2

Sedimentvolumina S von Salzen in reinen Flüssigkeiten, ausgedrückt in cm^3 , bezogen auf jeweils 1,5 g Salz (Korngrößen $< 0,10$ mm). Flüssigkeiten: 1.) Tetrachlorkohlenstoff, 2.) Cyclohexan, 3.) Hexan, 4.) Benzol, 5.) Äther, 5a.) Methylacetat, 6.) Tetrahydrofuran, 7.) Dioxan, 8.) Aceton, 9.) Acetonitril, 10.) Butyronitril, 11.) t-Butanol, 12.) Propanol, 13.) Butylamin, 13a.) Anilin, 14.) Methanol, 15.) Wasser bzw. gesättigte wäßrige Lösung

welchen sich die polare Gruppe den Ionen in der Kristalloberfläche nähern kann, verhältnismäßig groß ist, werden mittelgroße bis große Sedimentvolumina von im allgemeinen flockiger Struktur beobachtet.

Diese Unterschiede im Charakter der als Sedimentationsmittel verwandten Flüssigkeiten treten noch deutlicher als in der Größe der Sedimentvolumina in der Struktur und den Eigenschaften der Sedimente hervor. Von den polaren Flüssigkeiten mit tiefer eingebauter oder schwer zugänglicher polarer Gruppe verhalten sich die Äther und Ester mit mittelgroßem Moment wie unpolare Flüssigkeiten, vgl. Tab. 1, S. 741. Die Ketone und Nitrile mit ihrem verhältnismäßig großen Dipolmoment verhalten sich eindeutig polar wie die Alkohole und Amine.

Ausgeprägt, charakteristisch und mannigfaltig tritt bei den Sedimenten Thixotropie auf. Sie entsteht in allen unpolaren Flüssigkeiten. Dagegen fehlt sie, von Einzelfällen abgesehen, bei den in den polaren Flüssigkeiten feinkörnigen Sedimenten, die meist leicht beweglich sind. Im einzelnen treten starke Unterschiede im Grad der Thixotropie auf, die aber nicht quantitativ untersucht wurden. In Tabelle 1 sind dementsprechend nur die Fälle besonders starker und diejenigen schwacher Thixotropie eigens gekennzeichnet.

Die Sedimentationsgeschwindigkeiten sind unabhängig vom spezifischen Gewicht der sedimentierenden Substanzen sowie der Dichte und Viskosität des Sedimentationsmediums sehr verschieden. Die Zeit bis zum vollständigen Absetzen variiert zwischen Bruchteilen von Minuten in unpolaren Flüssigkeiten und Minuten bis Stunden, ja bis zu Tagen in polaren Flüssigkeiten. Das langsame Absetzen ist oft von einer noch länger anhaltenden Trübung der überstehenden Flüssigkeit begleitet, was wohl andeutet, daß die Systeme zur Bildung von stabilen Suspensionen neigen. Diese Erscheinungen wurden auch nicht quantitativ verfolgt. In Tabelle 1 sind deshalb nur die Fälle mit auffallend schneller oder auffallend langsamer Sedimentation hervorgehoben.

Sedimentaktivitäten

Bewirken kleine Mengen einer dem Sedimentationsmedium zugesetzten Substanz eine starke Verringerung des Sedimentvolumens, so sprechen wir von Sedimentaktivität. Die zugesetzte Substanz ist dann in bezug auf das Sediment in dem betreffenden Medium sedimentaktiv. Solche Aktivitäten können dem Betrag nach am stärksten in denjenigen Mitteln sein, in welchen ohne Zusatz ein großes Sedimentvolumen beobachtet wird.

Für eine erste Untersuchung der Sedimentaktivität kam also vor allem Tetrachlorkohlenstoff als flüssiges Medium in Frage. Diesem wurden die auf ihre Aktivität hin zu prüfenden Substanzen in geringer Menge zugesetzt. Zu je 1,5 g sedimentierendem Pulver gaben wir 0,1 g bzw. 0,1 cm^3 der zu prüfenden Substanz und 10 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff. Andere Flüssigkeiten, unter denen vor allem Äther und Cyclohexan zu beachten wären, wurden nur vereinzelt betrachtet und sollen in einer späteren Untersuchung ausführlich behandelt werden.

	NaCl _{wüfl.}	NaCl _{okt.}	KCl _{wüfl.}	KCl _{okt.}	Kieserit	Schönit	Langbeinit	Anatas	Rutil	CaCO ₃	BaSO ₄	SrSO ₄	Zucker	Stärke
CCl ₄	gr.-fl. th.	gr.-fl. th.	gr.-fl. th.	gr.-fl. th.	f.-fl. th.	fl. th.	fl. th.	fl. th.	f.-fl. th.	gr.-fl. th.	fl. s.a. th.	gr.-fl. th.	gr.-fl. (Auftrieb)	fl. (Auftrieb)
Cyclohexan	gr.-fl. th.	gr.-fl. th.	gr.-fl. th.	gr.-fl. th.	k. th.	fl. th.	fl. th.	fl. (th.)	fl. (th.)	gr.-fl. (th.)	fl. s.a. th.	fl.		
Hexan	gr.-fl. th.	gr.-fl. th.	gr.-fl. th.	gr.-fl. th.	k. th.	fl. th.	gr.-fl. th.	fl. th.	k. tr. th.	gr.-fl. th.	fl. s.a. th.	gr.-fl. th.	fl. (th.)	fl. (th.)
Benzol	gr.-fl.gl. th.	fl.gl. th.	gr.fl.gl. th.	fl.gl. th.	k. th.	f.-fl. th.	f.-fl. (th.)	fl. th.	f.-fl. th.	fl. (th.)	fl. (th.)	f.-fl. th.		
Äther	sehr gr.-fl. s. a. th.	gr.-fl. th.	gr.-fl. s.a. th.	gr.-fl. th.	fl. th.	fl. s.a. th.	fl. th.	f.-fl. th.	f.-fl. th.	gr.-fl. th.	fl. th.	gr.-fl. s.a. th.	f.-fl. th.	gr.-fl. th.
Methylacetat	f.-fl. th.		fl. th.		f.-k. th.	f.-k.	fl.	fl. th.	fl. th.	f.-fl. th.	fl. s.a.	p. l.a.	f.-fl.	
Tetrahydrofuran	fl. th.		f.-k. th.		k. th.	f.-k.	f.-fl.	fl. th.	f.-fl. (th.)	p. tr.	f.-k. tr.	f.-p.	p.	
Dioxan	f.-k. (th.)		f.-k.		k. l.a.	f.-k.	f.-p. l.a.	f.-k. (tr.)	f.-k. (tr.)	f.-p. (tr.)	f.-fl.	f.-p.	f.-p. (tr.)	p. (tr.)
Aceton	f.-k. th.	p. th.	p. th.	p. th.	p.	f.-p.	f.-k. (th.)	f.-fl. tr. th.	f.-p. tr.	k.	f.-fl. th.	p. th.	f.-fl. th.	f.-k.
Acetonitril	f.-k. th.	f.-p.	k.	p.	f.-k.	f.-k.	gr.-k.	gr.-k. tr.	k. tr.	gr.-k.	gr.-k.	f.-k.	k.	f.-k.
Butyronitril	p. th.	f.-p.	f.-k.	p.	f.-k.	k.	f.-k.	f.-k. tr.	f.-k. tr.	k. (tr.)	k.	f.-k.	k.	f.-k.
t-Butanol	f.-fl. th.	f.-p.	f.-k. tr.	p.		f.-k. th.		p. l.a. tr.	p. l.a. tr.	p. l.a. tr.	f.-fl. l.a.	k. (l.a.)		
Propanol	f.-k. l.a. th.	f.-p.	f.-k. tr. (th.)	p.	p. tr. (th.)	f.-k. l.a. tr.	p. l.a.	p. l.a. tr.	f.-k. l.a.	f.-k. l.a.	f.-k. tr.	p. tr.	f.-k. tr.	p. tr.
Butylamin	p. th.	f.-p.	p. th.	p.	f.-k. tr.	f.-k.	f.-k. tr.	f.-k. l.a.	f.-k. l.a.	f.-k.	f.-k. (th.)	f.-k. l.a.	(löslich)	
Anilin	fl. th.		f.-fl.					p. tr.	p. tr.	p. l.a.				
Methanol	f.-k. th.	f.-p.	f.-k.	p.	p. l.a. th.	f.-k.	p. l.a.	p. l.a.	f.-k. l.a. tr.	f.-k. l.a.	p. l.a.	p. l.a.	k. l.a.	p. l.a.
Wasser bzw. ges. Lösg.	f.-k.	f.-p.	f.-k.	p.	fest	k.	f.-k. l.-a.	mil- chigtr.	k.	f.-k. l.a.	f.-k. l.a.	f.-p.		

Tabelle 1. Eigenschaften der Sedimente

Es bedeuten: fl. = flockig; gr.-fl. = grobflockig; f.-fl. = feinflockig; k. = körnig; p. = pulvrig; **th.** = stark thixotrop; th. = thixotrop; (th.) = schwach thixotrop; tr. = übersteh. Flüssigk. trübe; l.a. = langsam absetzend; s. a. = schnell absetzend; gl. = glasig

Die Ergebnisse dieser qualitativen Prüfung sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In dieser sind neben chemisch reinen Verbindungen auch einige in der Flotationstechnik bewährte Mittel aufgeführt. Die Wirkung ΔS des Zusatzes ist in Tabelle 2 in Prozenten der maximal möglichen

Änderung ausgedrückt. Dabei wurde immer auf volle Zehner auf- oder abgerundet.

Es sei S das Sedimentvolumen im reinen Sedimentationsmittel, also in unserem Falle in CCl₄, S_z das Sedimentvolumen nach Zusatz der auf ihre Sedimentaktivität zu

Zusatz	NaCl _w	NaCl _{okt.}	KCl _w	KCl _{okt.}	Kieserit	Langbeinit	Schönit	Anatas	Rutil	CaCO ₃	BaSO ₄	SrSO ₄
Stearinsäure	20	50	25	40	50	90	50	30	40	90		40
Ölsäure	25	50	20	40	30	50	30	10	20	90	20	20
Octanol	10	25	20	10	25	30	25		50			
Äthylhexanol ...	10		20			10				25		
Methanol	80		80					50	90			
Glycerin	50		60				30					
Butandiol	25		40				20					
Furfurol	20	20	40	30			40			15	10	25
Anilin	10		10	10			10			25	20	10
Butylamin	60	60	80	90	80	50	80			80	90	90
Octylamin	100		100		100	100	90	100	100	100		100
Decylamin	100		100		100	100	90	100		100		100
Butyronitril	10		0		10	30	10			10		
Igepon	100	100	100	100	90	100	80		90	90	100	100
Stearylacetat HTD	90	70	70	90	90	100	100			100		
Stearylacetat TD	90	70	60	100	100	70	90			100		
Prästabitol	100	70	80	90	90	100	90			80		
Alkohol NAS ...	30	20	10	20	70	0	80			90		

Tabelle 2. Erniedrigung ΔS des Sedimentvolumens von Salzen durch Zusätze in % der maximalmöglichen Senkung (bezogen auf 1,5 g Salz, 10 cm³ CCl₄ und jeweils 0,1 g bzw. 0,1 cm³ Zusatz)

untersuchenden Substanz. Ferner sei S_0 das kleinste Sedimentvolumen, das in irgend einer der in Bild 2 enthaltenen Flüssigkeiten beobachtet wurde. Dann ist die Größe ΔS gegeben durch

$$\Delta S = \frac{S - S_z}{S - S_0} \quad (1)$$

Der Vergleich an weiteren Substanzen zeigt, daß Butylamin an Alkalihalogeniden und Sulfaten, Ölsäure an Carbonaten (z. B. $MgCO_3$, $PbCO_3$, $SrCO_3$), an Chromoxyden und an Bleisulfat wirksamer ist.

Diese Ergebnisse sollen im einzelnen erst diskutiert werden, wenn diese Untersuchung auch auf andere Sedimentationsmittel ausgedehnt wurde, da dann infolge anderer Löslichkeitsverhältnisse auch noch weitere aktive Substanzen erfaßt werden können. Hier sollen zunächst die zur quantitativen Untersuchung der Aktivität in Tetrachlorkohlenstoff geeigneten Zusätze besprochen werden.

Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentaktivität

Die Abhängigkeit des Sedimentvolumens von der Konzentration der aktiven Substanz wurde an Ölsäure, Octanol, Butanol und einigen Aminen in Tetrachlorkohlenstoff als Sedimentationsmittel quantitativ untersucht. Es wurde jeweils die höchste Konzentration (0,8 bzw. 0,4 Mol/l) eingewogen und die übrigen aus dieser Lösung durch Verdünnen hergestellt. Soweit es möglich war, wurde, wie bei Butylamin und Butanol, auch noch das Sedimentvolumen in der unverdünnten Zusatzflüssigkeit bestimmt. Diese Werte sind in Bild 6 jeweils rechts von der größten Konzentration eingetragen und mit einem Pfeil versehen.

Die Meßergebnisse sind, wo nichts anderes vermerkt ist, stets für Korngrößen zwischen 0,00 und 0,10 mm, in den Bildern 3 bis 6 graphisch wiedergegeben. Eine sehr starke Aktivität zeigen allgemein, außer bei Rutil und Anatas,

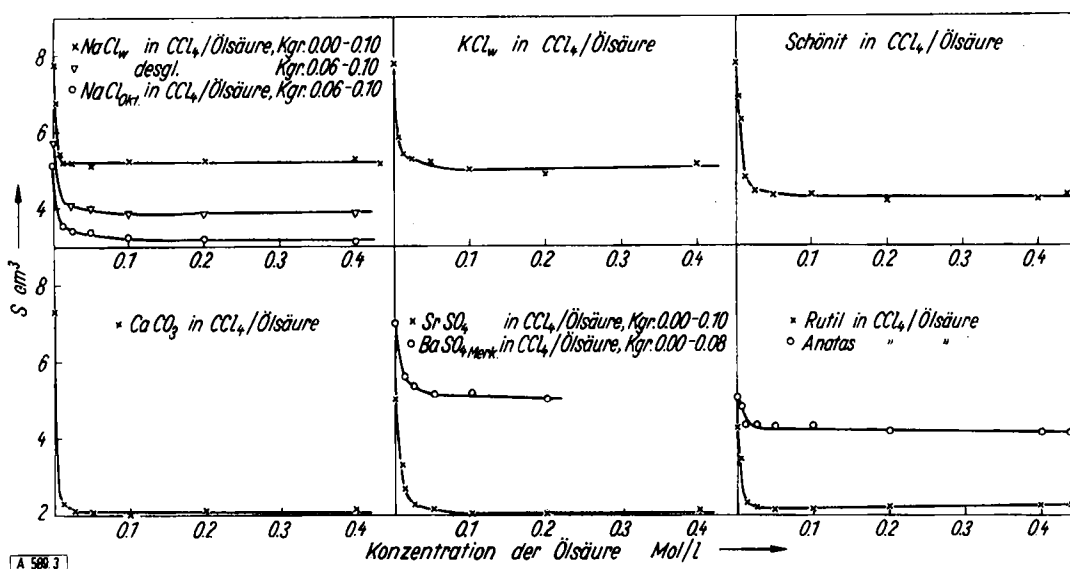


Bild 3. Sedimentaktivität von Ölsäure in Tetrachlorkohlenstoff

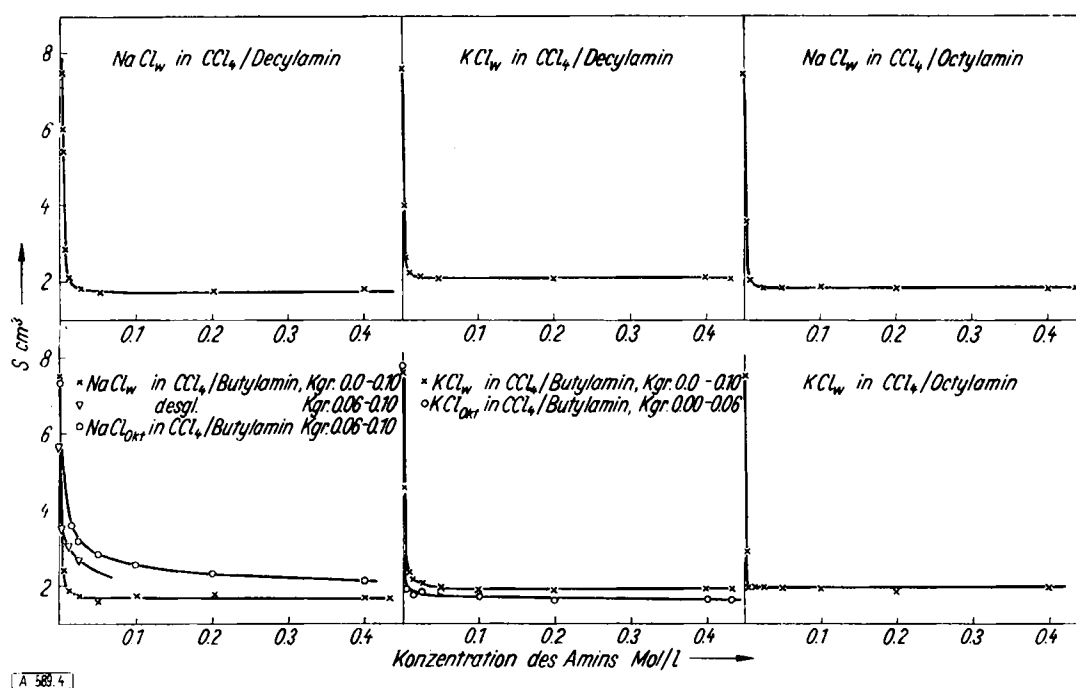


Bild 4. Sedimentaktivität von Aminen in Tetrachlorkohlenstoff

die Amine und, außer bei Strontium- und Bariumsulfat, die Ölsäure. Die Wirkung des Alkohols ist, außer bei Schönit, durchweg schwächer. Bei den Versuchen zu Bild 6 zeigte sich bei den Alkoholen eine schlechtere Reproduzierbarkeit der Meßpunkte. Ob in diesen Fällen die

Übermolekelbildung³⁾ bei den ein- und mehrwertigen Alkoholen und den ein- und mehrwertigen Säuren geklärt werden. Laufende Untersuchungen über die elektroosmotische Steighöhe von Lösungen der Alkohole in dipolfreien Lösungsmitteln, die das gleiche Problem erkennen lassen, sollen ebenfalls mit herangezogen werden.

Diskussion

Wie früher gezeigt wurde¹⁾, kann die Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentvolumina, soweit sie durch Adsorption bedingt ist, unmittelbar aus der *Langmuir*schen Adsorptionsisotherme hergeleitet werden. Es gilt dann, wie am Beispiel der Lösungen von Stearinsäure in Benzol an CaCO_3 -Pulver bestätigt werden konnte, wenn K die Gleichgewichtskonstante der Adsorptionsisotherme, n die Konzentration des aktiven Stoffes in Mol/l, S das Sedimentvolumen bei der Konzentration n und S_{\min} das kleinste an dem betreffenden System gemessene Sedimentvolumen ist.

$$K = n \frac{S - S_{\min}}{S_{\min}} \quad (2)$$

Diese Beziehung bewährt sich innerhalb der durch die Meßfehler gegebenen Grenzen auch bei den vorliegenden Messungen. Nur bei den Alkoholen scheinen infolge der vielfältigen Möglichkeiten zur Assoziationsbildung komplexere Verhältnisse vorzuliegen. Die Werte der Konstanten K variieren um die Größenordnung 0,001 bei den Systemen Schönit/Octanol und Schönit/Butylamin, KCl /Octylamin und KCl /Ölsäure, NaCl /Ölsäure und CaCO_3 /Ölsäure. Die Größenordnung 0,01 für K erhält man bei CaCO_3 /Butylamin und Rutil/Butylamin. Bei SrSO_4 /Ölsäure und CaCO_3 /Octanol findet man K -Werte von der Größenordnung 0,1. Genauere Bestimmungen der Konstanten setzen bei starker Aktivität, d. h. kleinen K -Werten, verbesserte Meßgenauigkeit im Bereich sehr kleiner Konzentrationen und bei schwächerer Aktivität eine (z.T. an Lösungsschwierigkeiten scheiternde) Ausdehnung der Messungen in den Bereich größerer Konzentrationen voraus. Solche Messungen sollen im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Sedimentaktivität ausgeführt werden. Dabei dürfte es dann auch möglich sein, in den Fällen, in welchen Gl. (2) erfüllt ist, aus deren Temperaturabhängigkeit die Adsorptionswärmen zu ermitteln.

In diesem Zusammenhang werden sich auch Beziehungen zwischen der Adsorption sowie der Sedimentaktivität und der Elektroosmose der Lösungen erkennen lassen, die es ermöglichen, die *Cöhnsche* Regel der Elektroosmose im Hinblick auf unsere heutigen Kenntnisse über den polaren Bau der Molekeln zu präzisieren bzw. zu ersetzen.

Schließlich sei als erster Hinweis auf die Aktivität von Mischungen polarer Substanzen erwähnt, daß die sedimentaktive Wirkung von Butylamin durch Zusatz äquimolarer Mengen Wasser völlig aufgehoben werden kann. Es werden dann die gleichen Sedimentvolumina beobachtet wie in reinem Tetrachlorkohlenstoff. Auch die Struktur des Sedimentes geht dann von feinkörnig wieder in großflockig über, wie sie im reinen Tetrachlorkohlenstoff beobachtet wird.

Dem „Fond für Chemie“ und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet. Ebenso danken wir Dir. Prof. Dr. Reppe von der BASF, Ludwigshafen, und der Kaliforschungsstelle in Hannover für die Überlassung zahlreicher Chemikalien.

Eingeg. am 16. März 1954 [A 589]

³⁾ K. L. Wolf u. R. Wolff, diese Ztschr. 61, 191 [1949].

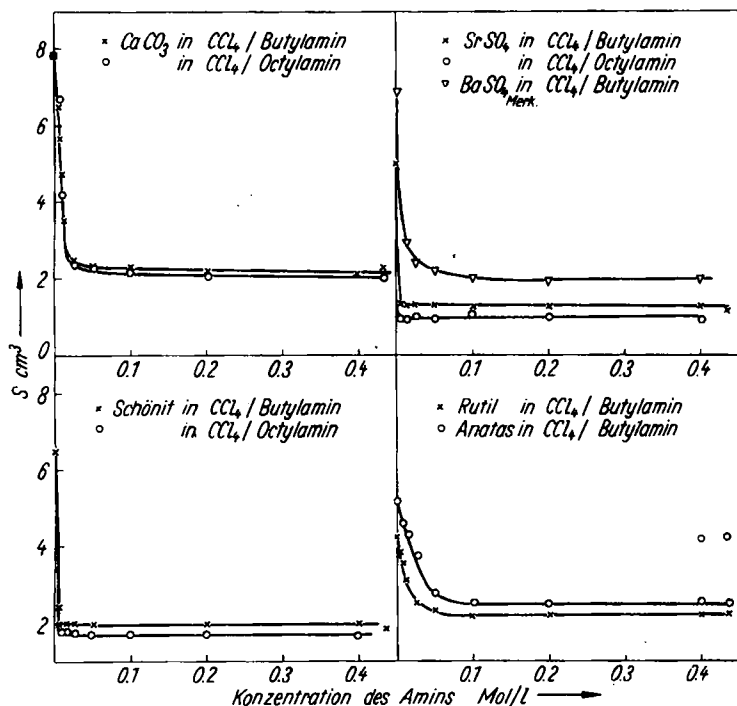


Bild 5. Sedimentaktivität von Aminen in Tetrachlorkohlenstoff

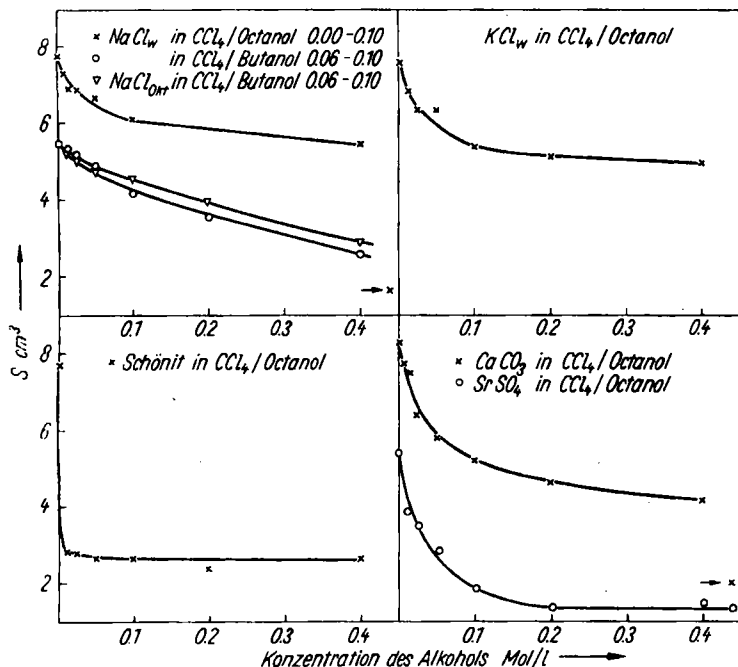


Bild 6. Sedimentaktivität von Alkoholen in Tetrachlorkohlenstoff

Kurven, ähnlich wie die entsprechenden Kurven für die Grenzflächen- und Reibungsaktivität der Alkohole²⁾, schwache Unregelmäßigkeiten bzw. Maxima oder Minima aufweisen, ließ sich nicht mit Sicherheit entscheiden und ist in einzelnen Fällen nicht auszuschließen. Diese Frage kann erst im Zusammenhang mit älteren und noch auszuführenden Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der

²⁾ H. Dunken, J. Fredenhagen u. K. L. Wolf, Kolloid-Z. 95, 186 [1941]; 101, 20 [1942]; R. Ramsauer u. K. L. Wolf, Chem.-Ing.-Techn. 21, 216 [1947].