

gestoßen. So kommt es, daß bei der Präparation die Primärteilchen durch die eintrocknende Lösung zusammen geschoben werden (Fig. 1, 14 000:1).

Das adsorptive Verhalten von geladenen Oberflächen gegenüber kolloiden Partikeln kann nun aber durch Umladung der Oberfläche verändert werden. So gelang es THIESSEN¹, zu zeigen, daß Kaolinblättchen die negativ geladenen Teilchen eines Goldsols zwar an Kanten und Ecken anlagern, nicht dagegen auf den Blättchenebenen, die durch O^{2-} und OH^{-} -Ionen des Kaolins negativ geladen sind. Adsorption auf den Blättchenebenen tritt

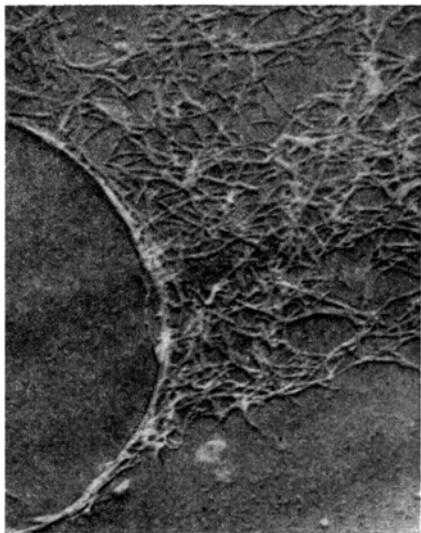


Fig. 1.

jedoch ein, wenn diese durch Zugabe von $BaCl_2$ oder einer Invertseife umgeladen worden sind. Nitrozellulosefolien können ebenfalls, wie das Studium der Membranpotentiale erwies², durch Adsorption von Ionen, z.B. von großen organischen Kationen, wie sie in basischen Farbstoffen und Alkaloiden vorliegen, umgeladen werden. Die umgeladenen Folien stoßen die negativ geladenen Teilchen des Vanadinpentoxidsols bei der Präparation nicht mehr ab, sondern adsorbieren sie; die ganze Trägerfolie erscheint dann vorwiegend von isolierten Primärteilchen bedeckt (Fig. 2, 20 000:1; gleiches Sol und gleiche Verdünnung wie bei Fig. 1).

Experimentelles

Das abgebildete Sol wurde durch Verseifen von Orthovanadinsäureisoamylester in Wasser³ gewonnen und 5 Monate bei Raumtemperatur gealtert. Die Herstellung der Trägerfolien erfolgte wie üblich durch Aufbringen eines Tropfens amylalkoholischer Nitrozelluloselösung auf eine Wasseroberfläche, Auffangen der entstehenden Folie auf durchlochtem Metallblättchen und Trocknen der Folien bei 60° C.

Zur Umladung blieb die auf dem Metallträger aufgespannte Folie, bei Fig. 2, 40 Stunden in einer wässrigen 2%igen Cinchoninchlorhydratlösung eingetaucht; an diese Behandlung schloß sorgfältiges Auswaschen mit Leitfähigkeitswasser und erneutes Trocknen bei 60° C an. Ähnliche Resultate lieferte die Umladung der Folien mit Chininchlorhydratlösung, Methylenblau und Rhodamin.

Die Präparation geschah durch Aufsetzen eines Tropfens des geeignet verdünnten Sols auf die Folie und Absaugen der Flüssigkeit

nach 4 Minuten. Da die Teilchen des untersuchten Vanadinpentoxidsols infolge ihrer geringen Dicke im Elektronenmikroskop kaum sichtbar sind, erfuhren die Präparate eine Beschattung mit Gold. Die Bilder zeigen das Negativ, Stellen geringerer Goldablagerung, also höherer Elektronendurchlässigkeit, erscheinen dunkler.

Der zur Präparation der Vanadinpentoxysolde verwendete Kunstgriff, der unseres Wissens in der Literatur bisher keine Erwähnung fand, ist experimentell sehr einfach. Er ergibt sich ohne weiteres aus den Eigenschaften disperser Systeme, wenn der Präpariervorgang nicht lediglich als Sedimentation aus der Lösung auf die



Fig. 2.

Folie, sondern als Adsorption der Solteilchen durch die Folie betrachtet wird. Es ist vorauszusehen, daß dieser Effekt bei jeder elektronenmikroskopischen Präparation geladener Kolloide auftritt, und zwar um so stärker, je größer die Oberflächenentwicklung und die Ladung der Teilchen ist.

Das in dieser Arbeit benutzte Elektronenmikroskop (Trüb-Täuber) stand dank der Arbeitsbeschäftigungskredite des Bundes zur Verfügung.

H. ZBINDEN und K. HUBER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bern, im September 1947.

Summary

It is shown that the distribution of colloid particles on a thin film suitable for examination in the electron microscope depends on the charge of the particles and the film.

Preferential Solvation in Mixed Solvents

The salting-out of benzoic acid by 1.025 M sodium chloride at 25° C in the presence of 0.01 M sodium benzoate has been measured in methanol-, ethanol-, and dioxan-water mixtures. According to the electrostatic theories of DEBYE and MCAULAY¹, and of BUTLER², the relative salting-out, $\frac{S_0 - S}{S}$ (where S_0 and S are the solubilities of the non-electrolyte in the pure solvent

¹ P. A. THIESSEN, Z. Elektrochem. 48, 675 (1942).

² W. WILBRANDT, J. gen. Physiol. 18, 933 (1935).

³ W. PRANTL und K. HESS, Z. anorg. Chem. 82, 103 (1913).

¹ P. DEBYE and J. MCAULAY, Physik. Z. 26, 22 (1925).

² J. A. V. BUTLER, J. phys. Chem. 33, 1015 (1929).

and the electrolytic solutions respectively) should increase on decrease of the dielectric constant of the solvent. In fact, it has been found to decrease with decreasing dielectric constant for the greater part of the range examined (Fig. 1). In pure solvents of the homologous series of normal alcohols, methyl-amyl, the salting-out of 2-cinchonine by 1.000 M sodium iodide increases with decreasing dielectric constant, in agreement with theory (Fig. 2).

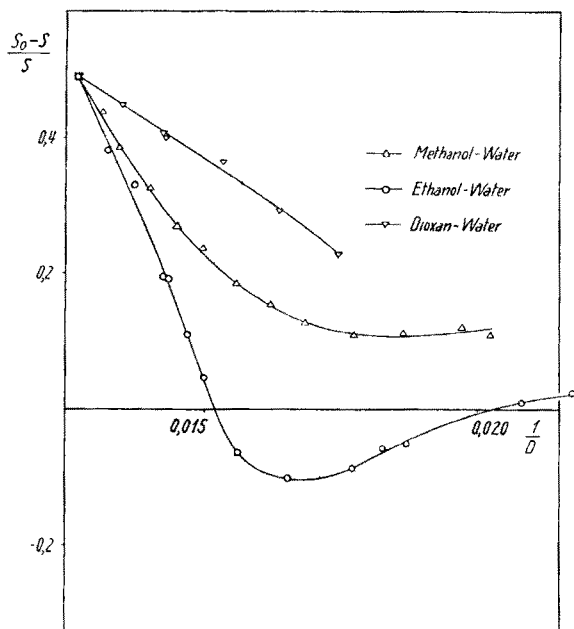


Fig. 1.

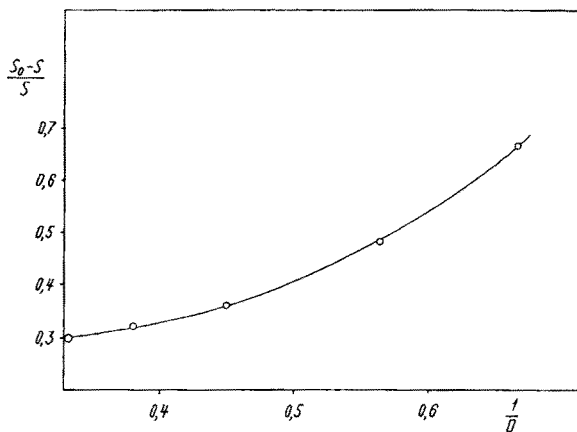


Fig. 2.

The anomalous results in mixed solvents provide striking evidence for the preferential solvation of NaCl by water in the mixtures, upon which assumption the results can be interpreted. On addition of, say, ethanol to water, the S is increased; $S_0 - S$ however, cannot be expected to increase in a parallel manner, because although the decrease of dielectric constant increases the ion-dipole attractive forces, the alcohol, being by hypothesis not included in the solvation sheath, has its solvent power for benzoic acid relatively unaffected by the presence of the electrolyte and therefore a net decrease of $\frac{S_0 - S}{S}$ may be reasonably expected to occur

on addition of ethanol (decrease of dielectric constant). Analogous reasoning can be applied to mixtures of water with methanol or dioxan. At higher non-aqueous compositions, the organic solvent molecule may be expected to take an increasing part in the solvation sheaths of the ions, so that the effects of preferential solvation are reduced, and eventually the dependence of $\frac{S_0 - S}{S}$ on $\frac{1}{D}$ would be expected to tend towards that theoretically predicted for homogeneous dielectric media. This tendency is seen for the alcohol molecules, but not for the relatively large, less polarisable, dioxan molecule in the range in which measurements were practicable.

J. O'M. BOCKRIS and
H. EGAN (Beit Scientific Research Fellow)

Laboratories of Inorganic and Physical Chemistry,
Imperial College, London, Science Department, Acton
Technical College, London, July 9, 1947.

Zusammenfassung

Es wurde die aussalzende Wirkung von Kochsalz auf Lösungen von Benzoesäure untersucht, und zwar in den Lösungsmittelgemischen: Äthylalkohol/Wasser, Methylalkohol/Wasser, Dioxan/Wasser. Entgegen den von der Theorie gemachten Voraussagen (DEBYE, MCAULEY, BUTLER) nimmt in allen untersuchten Fällen die aussalzende Wirkung des Elektrolytzusatzes bei zunehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelgemisches ab. Diese Erscheinung wird damit erklärt, daß die Ionen des Kochsalzes auch in den Mischungen, die viel organisches Lösungsmittel enthalten, fast ausschließlich durch Wassermoleküle solvatisiert sind.

Hydrogen Overpotential and the Partial Inhibition of the Corrosion of Iron

As is well known, the acid corrosion of iron in pickling baths is largely diminished by the presence of certain organic compounds which are usually ionized to cations by reaction with the acid electrolyte.

Two mechanisms for this partial inhibition have been suggested: (1) it is due to the formation of a mechanically protecting adsorbed film¹; (2) it is due to an increase of the hydrogen activation overpotential on iron². Some experiments on hydrogen overpotential already carried out³ indicate that some increase of this quantity on iron occurs in the presence of corrosion inhibitors. No clear relation between the inhibiting properties of the organic compound and the increase of overpotential has been reported, however, and, more importantly, the measurements recorded have been carried out by the direct method⁴, which would include an increased apparent overpotential, due to the presence of an adsorbed film on the cathode, independently of any increase in the true activation overpotential⁵. The evidence available does not therefore allow a distinction between the two theories to be made.

¹ E. L. CHAPPELL, B. E. ROETHLI, and B. Y. MCCARTHY, Ind. Eng. Chem. 20, 582 (1928).

² F. H. RHODES and W. E. KUHN, Ind. Eng. Chem. 21, 1066 (1929).

³ E. JIMENO, I. GRIFFOL, and F. R. MORRAL, Trans. electrochem. Soc. 69, 367 (1926).

⁴ H. LUGGIN, Z. physikal. Chem. 32, 208 (1900). - A. HICKLING, Trans. Faraday Soc., 33, 1540 (1937).

⁵ F. P. BOWDEN and J. N. AGAR, Ann. Rep. chem. Soc., London 35, 90 (1938).