

Zusatz von etwas Formaldehyd, sowohl zum Kollodium von der Ueberzugsbildung wie auch zum Glyzerin. E. M.

**Bary, P., Lösende Eigenschaften der Kolloide.** (Chem.-Ztg. 569.)

Zwischen der Lösung eines festen Stoffes durch eine Flüssigkeit und der Adsorption von Flüssigkeiten durch Kolloide besteht kein grundsätzlicher Unterschied; das unterscheidende Moment bildet die große relative Kohäsion der Kolloide. Kolloide wirken dadurch als halbdurchlässige Membranen, daß sich manche Stoffe in ihnen lösen können, andere nicht. Für diese ist die Membran undurchlässig. Joh. K. Neubert.

**Duclaux, J., und Wollmann, Die Farbe und die Konstitution des Wassers.** (Chem.-Ztg. 569, 1912.)

Die Verfasser suchen das abnorme physikalische Verhalten des Wassers durch die Annahme zu erklären, daß zwei Arten Moleküle  $(H_2O)_n$  mit verschiedenem Faktor  $n$  vorhanden seien. Durch Veränderung der Temperatur und Auflösen farbloser Salze ändern sie das Verhältnis beider Polymeren und erzielen dadurch einen Farbenübergang vom Kupfersulfat-Blau zum Eisensulfat-Grün. Die höhermolekulare Komponente scheint blau, die niedere grün oder gelb zu sein.

Joh. K. Neubert.

**Elissafoff, G. v., Ueber die Beeinflussung der Elektroendosmose durch Elektrolyte.** Theoretischer Teil von H. Freundlich und G. Elissafoff. (Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 385–420, 1912.)

Verf. untersuchte auf Anregung von H. Freundlich die Abhängigkeit der Elektroendosmose von der Konzentration der Elektrolyte. Er studierte dabei besonders die Rolle der Wertigkeit der anwesenden Ionen, die Beziehungen zur Adsorbierbarkeit und zur Fällung der Suspensionskolloide durch Elektrolyte.

Zur Messung der Elektroendosmose wurde eine neue Methode ausgearbeitet, der folgende Beobachtung zugrunde lag: Wenn man eine Kapillare, die zum Teil mit Wasser gefüllt ist, zwischen zwei Spitzen legt, von denen eine mit einem Pol einer Influenzmaschine verbunden, die andere geerdet ist, so beobachtet man, daß auf der dem negativen Pol zugekehrten Seite der Kapillare ein Flüssigkeitstropfen sich sammelt, der sich vergrößert, bis die ganze Flüssigkeit übergeführt ist. „Es handelt sich hier um eine Elektroendosmose besonderer Art, bei der die sonst zur Ableitung der übergeführten Flüssigkeitsmenge gebrauchte Kapillare gleichwertig die wirksame, die elektrische Doppelschicht tragende Wand darstellt, bei der ferner der ganze Vorgang nicht in der homogenen Flüssigkeit sich abspielt, sondern durch die Gegenwart von Menisken verändert wird.“ Die gewählte Anordnung gestattete den Einfluß von minimalen Mengen eines Elektrolyten zu bestimmen.

Nach dieser Methode hat Verf. die Elektroendosmose von Wasser und wässrigen Lösungen von  $NaCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $AgNO_3$ , Morphinchlorid, Kristallviolett, Neufuchsinsin, Kaliumbenzoat, Eosinatrium,  $BaCl_2$ ,  $UO_2(NO_3)_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $H_2(SO_4)$ ,  $Ce(NO_3)_3$ ,  $Th(NO_3)_4$  und  $NaOH$  in Glaskapillaren und die von Wasser und wässrigen Lösungen von  $KNO_3$ ,  $HNO_3$ , Pikrinsäure, Natriumpikrat,  $CaCl_2$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Th(NO_3)_4$  und  $NaOH$  in Quarzkapillaren bei verschiedenen Konzentrationen und Zimmertemperatur gemessen. In Uebereinstimmung mit den Versuchen anderer Forscher wurde reines Wasser in Glas und Quarz zum negativen Pol übergeführt, die Kapillaren-

wand verhält sich also wie negativ geladen. Mit Ausnahme der Alkalien haben alle angeführten Elektrolyte die elektroendosmotisch übergeführte Flüssigkeitsmenge verringert, sie haben also die negative Ladung der Wand verringert; Alkalien hingegen haben in kleinen Konzentrationen bei Glas die Ladung praktisch unverändert gelassen, beim Quarz aber sie beträchtlich erhöht.

Die Verringerung  $\Delta v$  der übergeführten Flüssigkeitsmenge durch die Elektrolyte war bei kleinen Konzentrationen logarithmisch von der Konzentration  $c$  des Elektrolyten abhängig, entsprechend der Gleichung:

$$\Delta v = k \mu c + \gamma,$$

in der  $k$  und  $\gamma$  Konstante sind.

Die Natur des Elektrolyten hat einen sehr ausgesprochenen Einfluß auf die Größe dieser Endosmose; Kationen überwiegen an Einfluß deutlich die Anionen; bei den Kationen der Leichtmetalle wächst die Erniedrigung sehr stark mit der Wertigkeit; gleichwertige Leichtmetallkationen wirken in äquivalenter Konzentration ungefähr gleich stark; viel stärker, als es ihrer Wertigkeit entspricht, erniedrigen  $H$ -Ionen die Kationen der Schwermetalle und der organischen Basen, vor allem z. B. basische Farbstoffe; Salze mit organischem Anion und Leichtmetallkation zeigten sich auch viel wirksamer, als es bei Gegenwart eines anorganischen Anions der Fall war.

Bei  $Th(NO_3)_4$  und Kristallviolett in einer Glaskapillare, bei ersterem auch in einer Quarzkapillare, wurde die Wand umgeladen, die Flüssigkeit wanderte zum positiven Pol. Die erniedrigende Wirkung der Elektrolyte äußerte sich schon bei ungeheuer kleinen Konzentrationen, die kleinste Konzentration, die z. B. bei  $Th(NO_3)_4$  in Quarzkapillaren benutzt wurde, betrug  $0,4 \cdot 10^{-6}$  Mol., d. i. 0,2 mg  $Th(NO_3)_4 + 4 H_2O$  im Liter und sie bedingte eine Erniedrigung der übergeführten Flüssigkeitsmenge um etwa 50 Proz. Eine Menge von  $10^{-10}$  g in der Kapillare hätte sich noch deutlich bemerkbar gemacht.

Der Parallelismus zwischen der Beeinflussung der Elektroendosmose durch Elektrolyte und deren Einfluß auf die Fällung der Suspensionskolloide ist sehr weitgehend. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß auch dort die entladende Wirkung der Elektrolyte maßgebend ist.

H. Freundlich und G. Elissafoff erklären die Mannigfaltigkeit der hier auftretenden Verhältnisse an der Hand einer Theorie, die in gewisser Hinsicht als Erweiterung bildet von einer Anschauung, die L. Michælis seinerzeit entwickelt hat, aufzufassen ist. Die Adsorption des Elektrolyten durch die Kapillarwand ist ein Faktor von erster Wichtigkeit für die Größe der Elektroendosmose. Die Adsorption soll aber dennoch nicht die Ursache der ursprünglichen elektrischen Ladung der Kapillarwand sein; sie soll nur eine Anreicherung des Salzes an der Grenzfläche Kapillarwand-Flüssigkeit bedingen. „Die (ursprüngliche) Ladung soll nur durch die verschieden große Lösungstension der Ionen des schwerlöslichen festen Stoffes zustande kommen, aus dem die Wand besteht. Nimmt man als Beispiel das Glas, so hat man an der Oberfläche desselben eine Schicht von gelöstem oder bezw. im Wasser gequollenem Silikat; die  $K^+$ - und  $Na^+$ -Ionen haben eine große Lösungstension und bilden eine äußere Schicht, die schwerlöslichen, langsam diffundierenden (vielleicht auch stark adsorbierenden) Silikationen bilden eine innere Schicht, die mit dem festen Stoff verbunden wie ein vielwertiges Ion sich