© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Die Kapillaranalyse kolloidaler Lösungen.

Von

Fr. Fichter und **Naima Sahlbom.**

Die auf eine Anregung von *Chr. Fr. Schönbein*[1]) zurückzuführende Kapillaranalyse ist durch umfangreiche, zum grössten Teil in unserer Gesellschaft vorgetragene und in unseren Verhandlungen veröffentlichte Arbeiten von *Friedrich Goppelsroeder*[2]) zu einer analytischen Methodik von grosser Leistungsfähigkeit ausgebaut worden, die auch physikalisch-chemische Beziehungen aufgedeckt und eine ganze Reihe von neuen Forschungen ins Leben gerufen und befruchtet hat.[3])

Von der Voraussetzung ausgehend, dass kolloidale Lösungen beim Aufsteigen im Filtrierpapierstreifen vielleicht gewisse Besonderheiten gegenüber den echten Lösungen erkennen liessen, haben wir im Mai 1908 orientierende Versuche mit anorganischen Kolloiden angestellt und dabei sofort das grundsätzlich verschiedene Verhalten positiver und negativer Kolloide erkannt.[4]) Die systematische Durchforschung der Erscheinungen und die Prüfung der verschiedenen Erklärungsversuche haben uns dann bis ins Winter-

[1]) Ueber einige durch die Haarröhrchenanziehung des Papiers hervorgebrachte Trennungswirkungen. Verhandl. d. Naturf. Ges. Basel III, 2. Heft, 249 (1861).

[2]) Verh. d. Naturf. Ges. Basel III, 2. Heft, 268 (1861); XIV, 1—545 (1901); XVII, 1—198 (1904); XIX, 2. Heft, 1—81 (1907); ausserdem Mitt. des k. k. Techn. Gewerbemuseums Wien 1888 und 1889; Anregung zum Studium der Capillaranalyse, Basel, bei Helbing und Lichtenhahn, 1906; Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide IV (1909); V (1909); VI (1910).

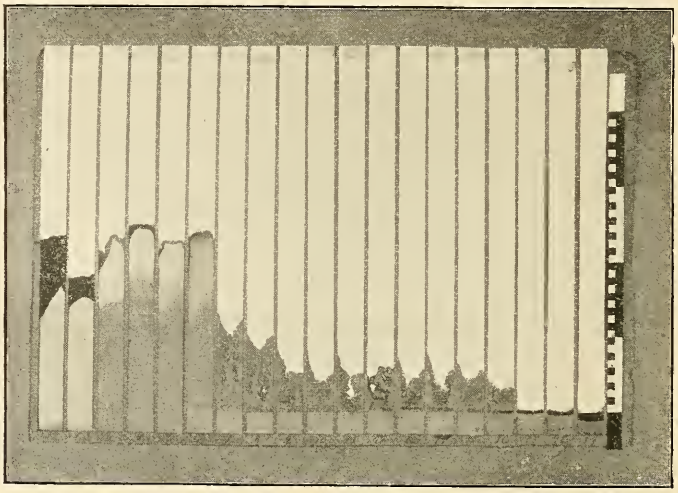
[3]) *Wo. Ostwald,* Kolloidzeitschrift II, 2. Suppl. XX (1908); *J. Holmgren,* Chem. Zentralblatt 1909. I. 55; *Zd. H. Skraup,* Wiener Monatshefte *30,* 675 (1909).

[4]) Die ersten Versuche verdanke ich der Hilfe des Hrn. Dr. *H. Siebenbürger.* Vom Sommer 1908 an hat Fräulein *N. Sahlbom* mit Fleiss und grosser Geschicklichkeit die Durchführung des experimentellen Teiles unternommen. Sie wird die ausführlichen Resultate aller Messungen in ihrer Dissertation publizieren. F. Fichter.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

semester 1909/1910 beschäftigt, und im Folgenden möchten wir durch eine kurze Darstellung unserer Beobachtungen und Hypothesen einen Beitrag liefern zu der von zwei Basler Forschern begründeten Kapillaranalyse.

Wenn man nach *Thomas Graham* eine teilweise mit Ammoniumcarbonat zersetzte Ferrichloridlösung im Pergamentschlauchdialysator gegen reines Wasser diffundieren lässt und im Verlauf der Dialyse Tag für Tag eine Probe der Lösung nach geeigneter Verdünnung in Streifen aus Papier No. 598 von *Schleicher & Schüll* je 24 Stunden lang kapillarisiert, so beobachtet man, dass neben der oben im Streifen sich konzentrierenden Zone von gelbrotem



Figur 1.

Ferrichlorid eine bräunliche Färbung von kolloidalem Eisenoxyd zunächst diffus auf dem Streifen sich bis oben erstreckt, dann aber etwa vom siebenten Tage an immer mehr hinter der an dem kleinen Schmutzrand erkennbaren Steighöhe des Wassers zurückbleibt, unter Bildung eigentümlicher, bäumchenartiger Muster, um schliesslich etwa am achtzehnten Tage gerade unten an der Eintauchsgrenze als dicker brauner Niederschlag sitzen zu bleiben; das erhaltene Bild wird durch Figur 1 wiedergegeben.

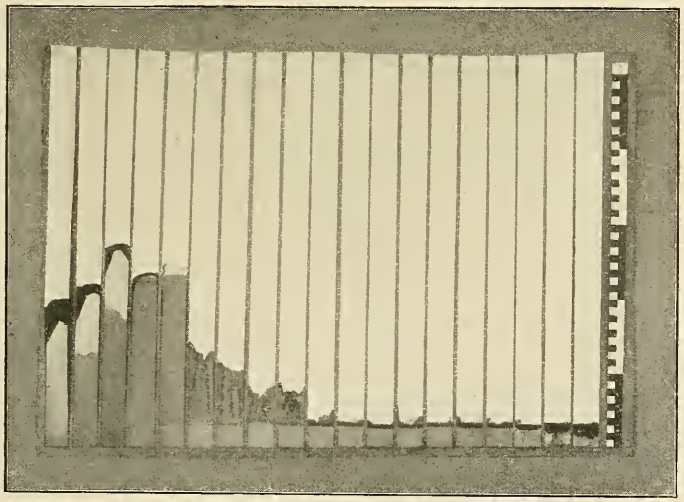
Auch eine nach dem Vorschlage von *W. Biltz*[5]) mit einer zehnprozentigen Lösung von Ferrinitrat angestellte Dialyse gibt bei der neunzehntägigen kapillaranalytischen Verfolgung ein ganz ähnliches Bild, Figur 2, mit etwas niedrigeren „Bäumchen".

[5]) Ber. der Deutschen chem. Ges. *35*, 4433 (1902).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Aus den beiden Versuchsreihen muss man den Schluss ziehen, dass reine fertig dialisierte kolloidale Eisenoxydlösung im Filtrierpapier nicht aufsteigen kann, sondern unten an der Eintauchsgrenze gefällt wird. Daran knüpfen sich sofort zwei Fragen, nämlich erstens, ob die Eigenschaft des kolloidalen Eisenoxyds nur ihm, oder ob sie auch andern kolloidalen Lösungen zukommt; und zweitens, ob die Erscheinung von der Natur des Kapillarmediums Papier oder von den zufälligen Verunreinigungen der angewandten Papiersorte abhängt.

Zur Beantwortung der ersten Frage wurden eine Anzahl positiver und negativer anorganischer Kolloide in derselben Art im



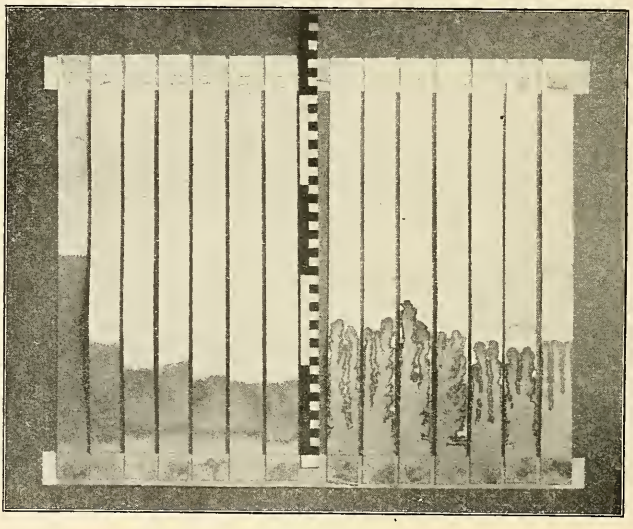
Figur 2.

Verlauf der Dialyse untersucht und dabei festgestellt, dass alle positiven Kolloide nach genügender Dialyse unten an der Eintauchsgrenze gefällt werden, während die negativen Kolloide sich zum Teil bis zur Steighöhe des Wassers erheben, zum Teil im Verlauf des Anstiegs auf dem Papierstreifen ausgeflockt werden, aber nie das typische Fällungsbild an der Eintauchsgrenze geben. Die folgenden Bilder dienen zum Belege der aufgestellten Regeln. Figur 3 zeigt links die Dialyse von Berlinerblau in sieben Streifen, rechts die Dialyse von Uranylferrocyanid in sieben Streifen; auf beiden Serien sind die gefärbten Kolloide fast oder ganz bis zur Steighöhe des Wassers sichtbar, und auf den Streifen finden sich noch sekundäre Ablagerungen, vielleicht veranlasst durch den Einfluss des Kohlendioxyds der Luft.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Figur 4 enthält links die Dialyse von Selenlösung, deren Steighöhe mit zunehmender Reinheit anwächst; rechts die Dialyse von Cupriferrocyanid, dessen blasse Färbung freilich nur ein undeutliches Bild ergab.

In Figur 5 endlich ist eine Zusammenstellung von sechs fertig dialysierten positiven Kolloiden links, nämlich Ferrioxyd, Chromioxyd, Zirkondioxyd, Ruthenioxyd, Cerdioxyd und Cuprioxyd, und sechs fertig dialysierten negativen Kolloiden rechts, nämlich Gold, Silber, Arsentrisulfid, Antimontrisulfid, Berlinerblau und Selen, aus welcher der scharfe Gegensatz im Verhalten der beiden Hauptklassen deutlich hervorgeht. Leider ist die Photographie ausser



Figur 3.

Stande, die zarte Färbung des *Bredig*'schen Goldsols[6]) und die hellen bis oben reichenden Zonen bei den vier folgenden negativen kolloidalen Lösungen wiederzugeben. Für kolloidales Silber besitzen wir aber von *Fr. Goppelsroeder*[7]) die wichtige, durch viele Versuche belegte Angabe, dass es im Papier gleich hoch steigt wie das Wasser.

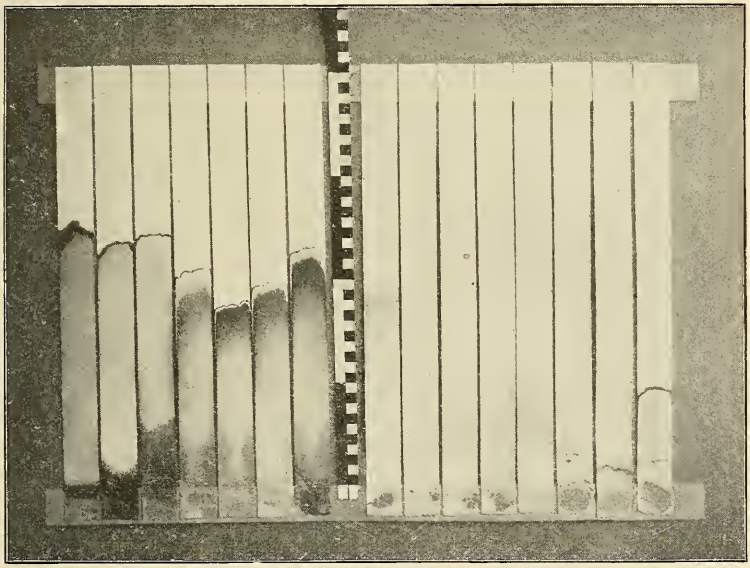
Folgende anorganische Kolloide haben wir nach der angegebenen Methode untersucht und zwar durchweg mit dem Ergebnis, dass die elektronegativen normal ansteigen, die elektropositiven aber an der Eintauchsgrenze gefällt werden:

---

[6]) *G. Bredig*, Anorganische Fermente S. 24.
[7]) Anregung zum Studium der Capillaranalyse S. 53.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

elektropositive Kolloide	*elektronegative Kolloide*
Ferrioxyd	Berlinerblau
Chromioxyd	Cupriferrocyanid
Aluminiumoxyd	Uranylferrocyanid
Zirkondioxyd	Selen
Thoriumdioxyd	Gold
Cerioxyd	Silber
Cuprioxyd	Molybdänblau
Ruthenioxyd	Vanadinsäure
	Arsentrisulfid
	Antimontrisulfid



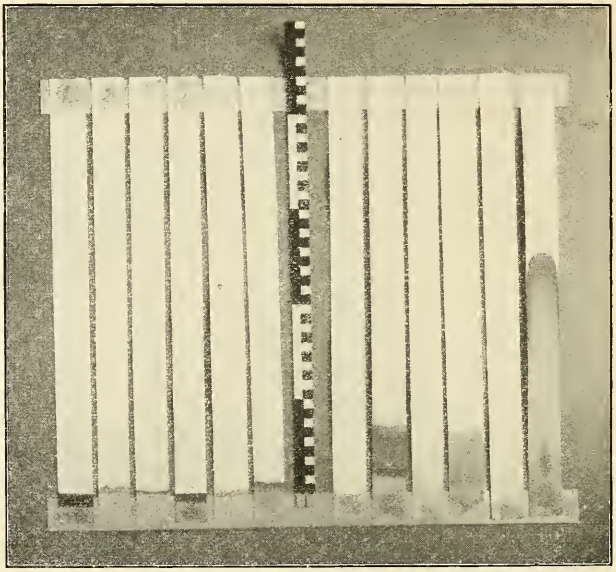
Figur 4.

Bei der Messung des Anstiegs suchten wir von der Anwendung chemischer Reagentien unabhängig zu bleiben, denn durch einen derartigen Nachweis gewinnt man kein Urteil darüber, ob das Emporgestiegene als Kolloid oder als noch nicht durch Dialyse entferntes Salz gewandert ist. Wir verwendeten darum grösstenteils farbige Kolloide, und wo eine Eigenfarbe fehlt, wie bei Aluminiumoxyd, Zirkondioxyd und Thoriumdioxyd, ersetzten wir sie mit bestem Erfolg durch Färbung mit Hämatoxylin, von dem aber nur so wenig angewandt werden darf, dass das weit überschüssige Metalloxyd dem entstehenden Farblack sozusagen als Schutzkolloid seinen elektropositiven Charakter aufzwingt. In der oben gegebenen

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Zusammenstellung sind übrigens zwei Kolloide angeführt, die als solche noch nicht in der Literatur beschrieben waren, die aber nach bekannten Methoden leicht zu gewinnen sind, nämlich Ruthenioxyd [8]) und Uranylferrocyanid.

Zur Beantwortung der andern Frage, ob die Erscheinung der Fällung elektropositiver Kolloide an der Eintauchsgrenze von der Natur des Papiers oder von der Reinheit der verwendeten Sorte abhängt, haben wir zunächst — unter Verwendung des bequem zu gewinnenden und wegen seiner Farbe bequem zu beobachtenden Eisenoxydkolloids — verschiedene Papiersorten geprüft. Neben der von



Figur 5.

Fr. Goppelsroeder [9]) für Kapillarversuche empfohlenen Nr. 598 von *Schleicher & Schüll* kamen noch neun andere Sorten derselben Firma, und ausserdem fünf Sorten der weltberühmten schwedischen Fabrik *J. H. Munktell* zur Untersuchung. Dabei zeigte sich das überraschende Ergebnis, dass ein in Papier 598 nicht mehr ansteigendes kolloidales Eisenoxyd in sämtlichen schwedischen und in einigen deutschen Papieren erhebliche Steighöhen aufweist. Die Figur 6 enthält links die fünf schwedischen, rechts die zehn deut-

[8]) Vergl. dazu *A. Gutbier* und *G. Hofmeyer,* Journal für prakt. Chemie (2) *71,* 454 (1905).

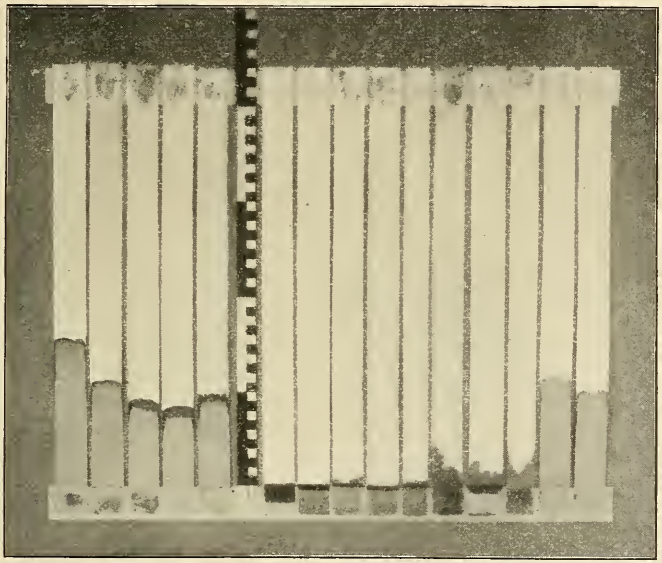
[9]) Verh. d. Naturf. Ges. Basel XIX, 2. Heft, 3 (1907).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

schen Sorten[10]) bei Untersuchung einer nach *Graham* aus Ferrichlorid hergestellten Eisenoxydlösung.

Die Figur 7 zeigt in derselben Anordnung der Streifen das analoge Bild unter Verwendung einer nach *W. Biltz* aus Ferrinitrat gewonnenen Eisenoxydlösung.

Das verschiedene Verhalten verschiedener Papiersorten ist auf eine ganze Anzahl von Einflüssen zurückzuführen. Eine grosse Rolle spielt die Dicke des Papiers, was folgende Figur 8 zeigt; sie enthält die kapillaranalytische Verfolgung von Dialysen, links mit Ferrichlorid und rechts mit Ferrinitrat, ganz in derselben An-



Figur 6.

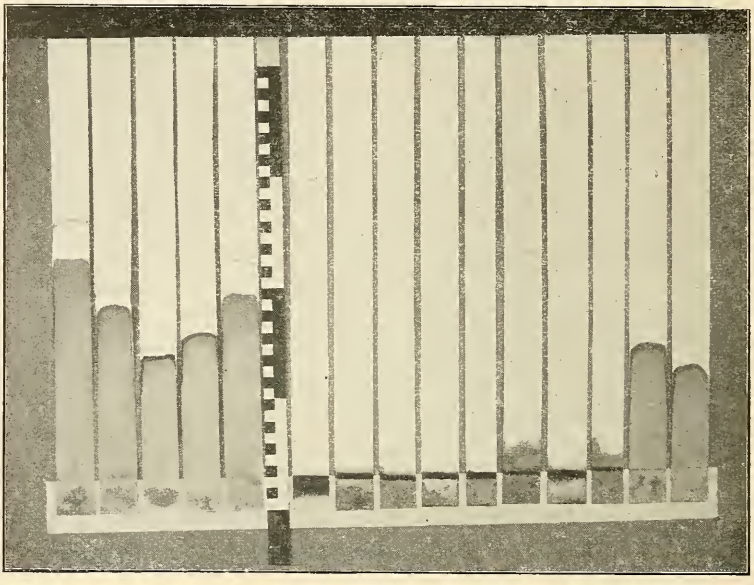
ordnung wie die Figuren 1 und 2, unter Verwendung der dicksten Sorte der deutschen Papiere, Nr. 571 von *Schleicher & Schüll*. Bei diesem Papier scheint nun die Dialyse schon am achten bezw. siebenten statt erst am neunzehnten Tage beendet, und ein jedesmal daneben gehängter Streifen von 598, mit derselben Lösung am achten bezw. siebenten Tage hergestellt, zeigt, wie die ungenügende Entfernung der Salze im dünneren Papier noch einen bedeutenden Anstieg veranlasst in einem Augenblick, wo im dicken Papier schon die Steighöhe gleich Null geworden ist.

---

[10]) In der Reihenfolge *Munktell* 0 B, 1 F, 0, 00, 2; *Schleicher & Schüll* 571, 598, 597, 604, 3 BF, 520, 591, 500, 602 h, 602 eh.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Beim Kapillarisieren in der freien Luft entspricht die beobachtete Wassersteighöhe einem Gleichgewicht zwischen dem kapillaren Anstieg und der Verdunstung, und durch die Querschnittseinheit eines dünnen Papieres wird relativ viel mehr Lösung hindurchgesaugt als bei einem dicken Papier. Durch Ausschluss der Verdunstung fällt der Unterschied fort und es ergeben sich ganz andere, viel gleichmässigere Steighöhen der Kolloidlösung, was durch eine andere Versuchsanordnung leicht erreicht wird. Wir hängten die Papierstreifen in weite Glasrohre, die unten in die Lösung tauchten und oben mit einem Wasserverschluss (mit Hilfe eines U-



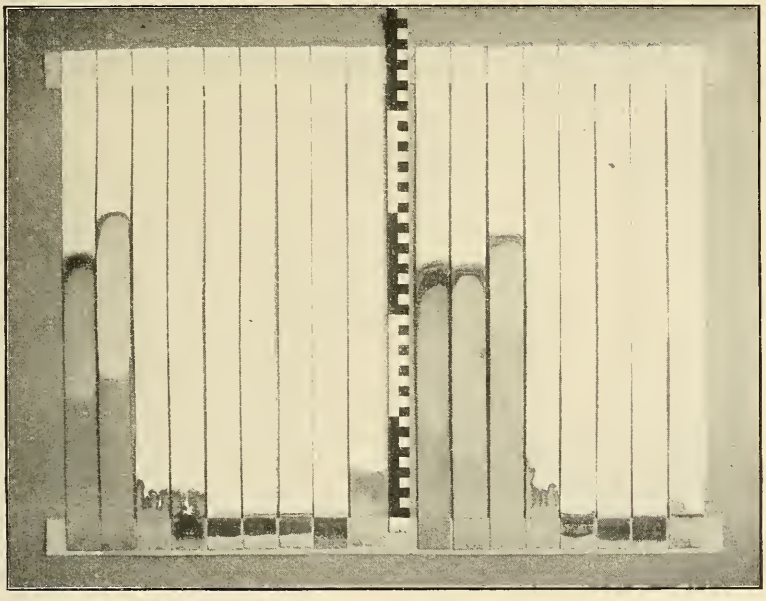
Figur 7.

Rohres) versehen waren, so dass im Innern des Rohres die Luft mit Wasserdampf gesättigt blieb. Unter diesen Umständen stieg das Wasser in allen Streifen bis zum oberen Ende; negative Kolloide stiegen ebenfalls mit dem Wasser bis zum oberen Ende des Streifens. Die Eisenoxydlösung aber wies jetzt nur noch geringe Steighöhen auf, was Figur 9 (in derselben Anordnung wie Figur 6 und 7) zeigt.

Allerdings beobachtet man auch hier noch in einzelnen Sorten, namentlich in den schwedischen, einen gewissen Anstieg: dabei muss aber in Betracht gezogen werden, dass es sich um mit Säure gewaschene Papiere handelt, und diese nehmen eine weiter unten zu erklärende Sonderstellung ein.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Wir müssen an dieser Stelle noch auf einen weiteren Umstand aufmerksam machen, der bei Verwendung von Papier als Kapillarmedium berücksichtigt werden muss: zwei verschiedene Lieferungen einer und derselben Papiersorte können Unterschiede in der Steighöhe aufweisen. Fast jeder Autor, der mit Papierstreifen arbeitete, hat dergleichen Beobachtungen gemacht. Unsere Figuren haben darum nur eine beschränkte Geltung, sie können bei erneuter Bearbeitung mit neuen Sendungen der gleichen Papiere sich im Einzelnen verändern. In einem Fall haben wir gefunden, dass der Aschengehalt des Papieres von Bedeutung ist, insofern eine aschen-



Figur 8.

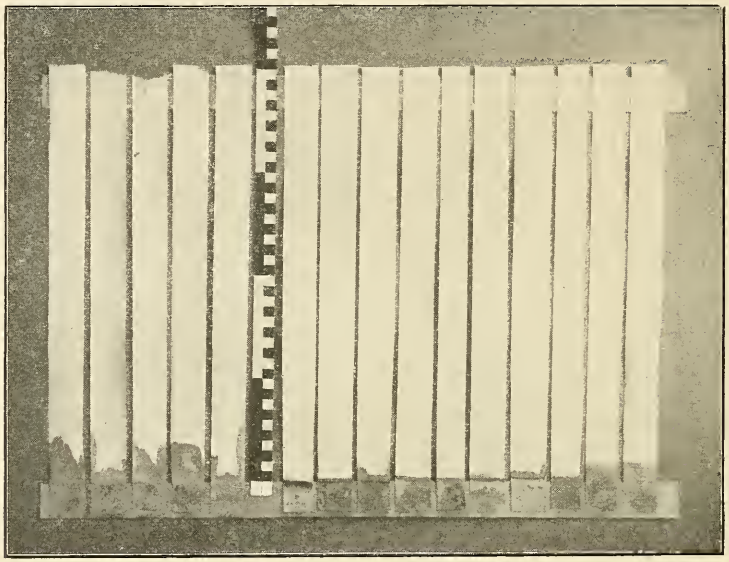
ärmere zweite Lieferung einer bestimmten Sorte grössere Steighöhen aufwies als die erste, aschenreichere Sendung. Aber wir haben uns vergebens bemüht, eine einfache Beziehung zwischen Aschengehalt und Steighöhe des Eisenoxyds für verschiedene Papiere abzuleiten: die Einflüsse der Dicke und des Waschens mit Säuren verwickeln und verwirren das Bild zu sehr.

Ein abschliessendes Urteil darüber, ob der Aschengehalt des Filtrierpapiers die Fällung der positiven Kolloide an der Eintauchsgrenze erleichtert, könnte erst abgegeben werden, wenn ein aschearmes, aber nicht mit Säure gewaschenes Papier von genügender Dicke zur Verfügung stände. Zur Erzielung der von uns beschrie-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

benen Erscheinungen beim Kapillarisieren in freier Luft eignen sich so ziemlich alle Filtrierpapiersorten, deren Dicke mindestens 0.2 mm beträgt und die nicht mit Säuren behandelt worden sind. Ausser den bisher angeführten sind beispielsweise auch die Nummern 334 und 335 von *Max Dreverhoff* sehr brauchbar.

Das Fällungsphänomen selbst ist aber von der Natur des Papiers vollkommen unabhängig; weder die Mineralbestandteile der Asche noch die Eigenschaften der Cellulose sind notwendig, um die Erscheinung hervorzurufen.[11]) Das zeigten uns Versuche mit anderen Kapillarmedien, vor allem mit dem chemisch indifferenten,



Figur 9.

ausgeglühten Quarzsand. Wir füllten Röhren aus Jenenser Glas, die am unteren Ende etwas verengt waren, mit gesiebtem[12]) ausgeglühtem Quarzsand. Taucht man eine solche „Sandsäule" in eine Lösung von kolloidalem Eisenoxyd oder Chromioxyd, so sieht man

[11]) *O. Teague* und *B. H. Buxton*, Zeitschrift für phys. Chemie *60*, 484 (1907) sprechen bei Versuchen über den kapillaren Anstieg von Farbstoffen von den Säureeigenschaften der hydroxylreichen Cellulose, welche im Festhalten des Methylenblaus zum Ausdruck kommen sollen. Wir halten diese, durch andere chemische Tatsachen kaum zu stützende Hypothese für unnötig.

[12]) Zwischen zwei Sieben von 0.5 und 1 mm Maschenweite.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

das Wasser 30—40 cm hoch emporsteigen, während die positiven Kolloide unten an der Eintauchsgrenze gefällt werden, genau wie im Papierstreifen. Negative Kolloide aber erheben sich in den Sandröhren fast ebenso hoch wie das Wasser.

Eine chemische Reaktion ist also bei diesem Fällungsvorgang nicht im Spiel. Es handelt sich um ein Phänomen, das mit dem kapillaren Anstieg im Zusammenhang steht.

Wir untersuchten darum die Kapillarerscheinungen der kolloidalen Eisenoxydlösung unter Verwendung von Kapillaren aus Jenenser Glas. Eine Reihe von Messungen der Kapillaritätskonstante einer 0.1-normalen Eisenoxydlösung (2.6616 gr im Liter) vom spezifischen Gewicht 1.0010 bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°, ergab für a innerhalb der Fehlergrenzen den Wert wie für reines Wasser. Bei der bekannten Schwierigkeit derartiger Messungen war es uns nicht möglich, genaue Zahlen zu erhalten; das vorläufige Resultat, dass die Kapillaritätskonstante der kolloidalen Eisenoxydlösung kaum von derjenigen des Wassers verschieden ist, genügt aber vollkommen, um zu zeigen, dass die Erklärung unseres Fällungsphänomens nicht in dieser Richtung gesucht werden darf.

Für die Messungen benützten wir Kapillaren von 0.4—0.5 mm Durchmesser. Verringert man nun aber den Durchmesser, so kommt man bei 0,16—0,15 mm zu einer ganz neuen Erscheinung: die kolloidale Eisenoxydlösung *flockt* im Moment des Hineinschiessens in die Kapillare *aus*, und es steigt reines Wasser empor, während das Lumen der Röhre sich mit den Geflocken mehr oder weniger verstopft, so dass auch das reine Wasser sich gar nicht zu der berechneten Höhe erheben kann. Wir haben diese Erscheinungen beobachtet mit Hilfe eines Mikroskopes, das, an einem Kathetometerstativ befestigt, die ganze Länge der Kapillare bestreichen konnte, während die Lösung im gewünschten Augenblick durch Emporschrauben einer kleinen Küvette bis zum unteren Ende der festgespannten Kapillare gehoben wurde. Es existiert also ein „kritischer Durchmesser" von 0,15—0,16 mm, unterhalb dessen kolloidale Eisenoxydlösung beim kapillaren Anstieg gefällt wird, während sie in weiteren Röhrchen ungefällt und ungefähr gleich hoch wie Wasser ansteigt.

Damit ist nun die Erscheinung der Fällung positiver Kolloide beim kapillaren Anstieg vollkommen aufgeklärt: es handelt sich um ein *kapillarelektrisches* Phänomen. Die in den positiven Kolloidlösungen schwebenden Kolloidteilchen besitzen eine positive elektrische Ladung, darum wandern sie im elektrischen Spannungsgefälle zur Kathode. Wenn sie ihrer positiven Ladung beraubt werden, so flocken sie aus. Nach den bekannten umfassenden For-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

schungen von *Wiedemann, Quincke, Helmholtz* und *Perrin*[13]) über die Elektroendosmose wissen wir, dass durch Anlegung einer Spannung an den Enden einer Kapillare Flüssigkeitsströmungen veranlasst werden: das Gegenbild ist die Erzeugung elektrischer Potentialdifferenzen an den Enden einer Kapillare beim Durchströmen einer Flüssigkeit, die sog. Strömungsströme. Dabei laden sich in Wasser fast alle Kapillarmedien negativ, und dadurch werden sie offenbar befähigt, positive Kolloidteilchen zu entladen und auszuflocken, d. h. also das von uns beschriebene Phänomen zu geben. Aus der von *Helmholtz* aufgestellten Formel für die „elektromotorische Kraft der Filtration" (um den von *J. Perrin* geprägten, für unser Phänomen ausgezeichnet passenden Ausdruck zu verwenden)

$$E = \frac{P \cdot \varepsilon \cdot D}{4\pi \cdot \eta \cdot \lambda}$$ [14])

geht hervor, dass die Grösse der elektromotorischen Kraft direkt abhängt vom hydrostatischen Druck oder also von der Steighöhe in der Kapillare; je enger der Durchmesser, desto grösser die Steighöhe und desto grösser die elektromotorische Kraft, bis dass letztere beim kritischen Durchmesser gross genug wird, um die Ladung der Kolloidteilchen zu kompensieren und die Ausflockung zu bewirken.

Bei unseren Versuchen und deren Diskussion müssen wir die Grössen E, P, ε (Potentialsprung der Doppelschicht) und λ berücksichtigen. D und η sind von den entsprechenden Werten des reinen Wassers nicht wesentlich verschieden, was wir bezüglich der inneren Reibung noch durch eigene Messungen bestätigt haben.

Vor allem interessiert die Frage, wie gross denn die elektromotorische Kraft der Filtration mindestens sein müsste, um die Ausflockung des Eisenoxyds bewirken zu können. Berechnet man nämlich E aus der obigen Formel für reines Wasser und für den kritischen Durchmesser von 0.15 mm, so erhält man einen Wert von E = 0.673 Volt, der gegenüber den gewöhnlich für die kataphoretische Fällung angewandten Spannungen sehr niedrig erscheint.

---

[13]) Um nur die wichtigsten Autoren zu nennen. Die neuesten, von *J. Perrin* stammenden Arbeiten sind im Journal de Chimie physique *2*, 601 (1904) und *3*, 50 (1905) veröffentlicht.

[14]) Darin bedeutet E die elektromotorische Kraft der Filtration, P den hydrostatischen Druck, ε das Potential zwischen der Wand des Kapillarmediums und der Flüssigkeit, D die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit, η die innere Reibung und endlich λ das Leitvermögen der Flüssigkeit.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Allerdings hat *W. Biltz*[15]) gezeigt, dass in einfachen galvanischen Ketten aus zwei Metallen mit einer kolloidalen Lösung Ausflockung eintritt, aber erst im Verlauf von Stunden, während unsere Erscheinung in den Glaskapillaren im ersten Augenblick zustande kommt.

Wir brachten deshalb kolloidale Eisenoxydlösungen bekannter Konzentration auf einen Objektträger, führten zwei spitz zugeschnittene dünne Platinblechelektroden mit einem Abstand von 1 mm ein, die mit Hilfe eines Gefällsdrahtes auf verschiedene Spannungen gebracht werden konnten, und beobachteten nun im Mikroskop während je einer Minute, ob an der Kathode der wie eine Gallerthaut aussehende Niederschlag von Eisenoxydgel sich zeigt. Die Methode ist allerdings sehr roh, denn da nur auf das Auftreten einer sichtbaren Fällung abgestellt wird, die Erscheinung selbst aber infolge der Färbung der Lösung schwer zu beobachten ist, so bekommt man schwankende Werte und die wahren Zahlen liegen vielleicht niedriger. Für die nach *Graham* bereitete Eisenoxydlösung fanden wir beispielsweise:

Gehalt		*„Fällungsspannung“*
gr/Lit.	Milliäquivalent/Liter	Volt
6.40	240.6	1.65—1.75
4.00	150.4	1.50—1.55
3.20	120.3	1.40—1.45
2.40	90.2	1.25—1.30

Die für die kapillaranalytischen Versuche verwendeten Lösungen waren meist verdünnter, die Fällungsspannung demgemäss noch niedriger. Die Zahlenwerte haben nur vorläufigen Charakter, aber sie genügen uns insofern als sie beweisen, dass die Fällung bei elektromotorischen Kräften der erwarteten Grössenordnung möglich ist.

Für P finden wir in Glaskapillaren beim kritischen Durchmesser eine Steighöhe von rund 20 cm; was ist die Steighöhe in den Papierstreifen? Das ist nicht leicht zu bestimmen. Hängt man Streifen von Papier Nr. 598 vollkommen vor Verdunstung geschützt in Glasröhren auf, so findet man nach 24 Stunden eine Steighöhe von etwa 56 cm, entsprechend einem Durchmesser der Kapillaren von 0.054 mm; aber bei längerem Hängen steigt das Wasser noch höher, gerade als ob ein Quellen der Fasern und damit eine Verengerung der Kapillarräume stattfinde. Es handelt sich dabei natürlich nicht um das Lumen der Baumwollfasern, son-

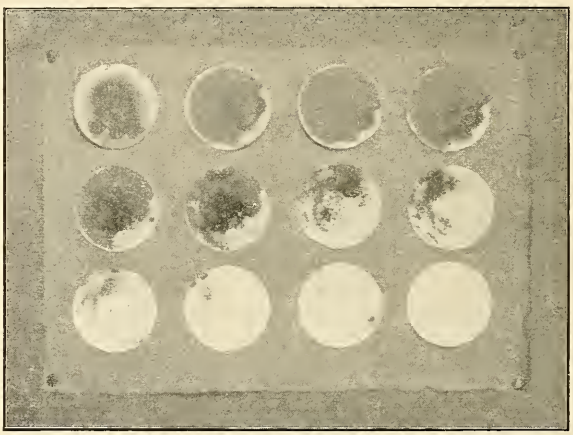
[15]) Zeitschrift für Elektrochemie *14*, 567 (1908).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

dern um die kapillaren Zwischenräume des Fasergeflechts. Nehmen wir die 24-stündige Steighöhe als massgebend, so würde E im Papier etwa dreimal so gross als in den kritischen Glaskapillaren, unter der unbewiesenen Voraussetzung freilich, dass ε am Papier denselben Wert besitzt wie an Glas.

Auf den Einfluss von λ werden wir später zurückkommen.

Zunächst soll noch auf die Bedeutung der *Bewegung* der Flüssigkeit im Kapillarmedium hingewiesen werden, weil dies eine Grundlage unserer Auffassung der kapillaranalytischen Fällung als kapillarelektrische Erscheinung bildet. Im Papierstreifen bewegt sich die Lösung infolge der kapillaren Saugkraft rasch empor. Man kann diese Bewegung ersetzen durch einen von aussen



Figur 10.

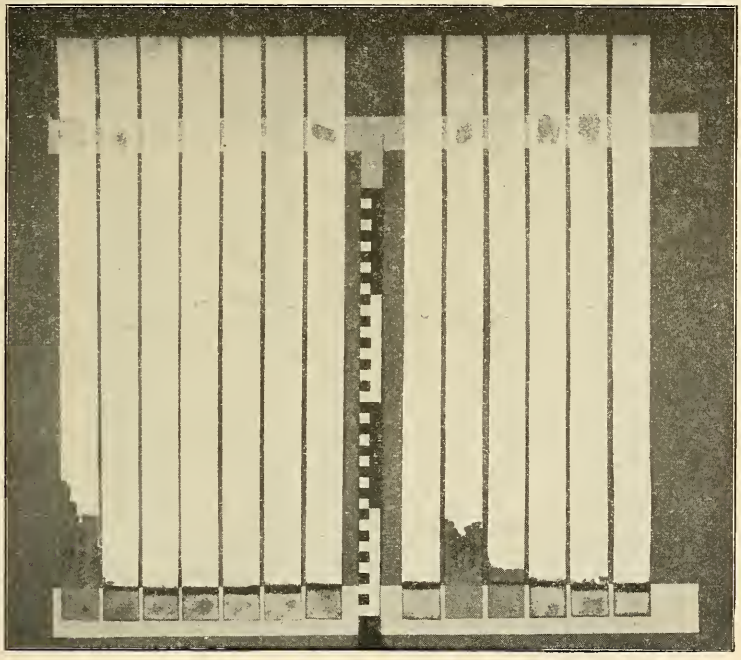
wirkenden Druck, z. B. den Luftdruck; wenn man eine kolloidale Eisenoxydlösung mit der Luftpumpe durch eine mehrfache Lage von Papier 598 durchsaugt, so tritt vollkommene Ausflockung ein, so dass schon das elfte Filter, wie Figur 10 zeigt, fast farblos ist. Dabei ist es gleichgültig, ob die filtrierende Papierschicht vor dem Versuch benetzt wird oder nicht, weil die kapillare Saugkraft bei dieser Anordnung ausgeschaltet ist.

Man kann aber die Bewegung der Lösung in den Kapillarräumen auch ersetzen durch eine Bewegung des Kapillarmediums Papier im Innern der Eisenoxydlösung, mit Hilfe einer Schüttelmaschine. 0.25 gr des reinsten schwedischen Filtrierpapiers *J. H. Munktell* Nr. 00, fein aufgeschlemmt mit 100 cm^3 0.01-normaler Eisenoxydlösung, bewirken bei 24 stündigem Stehen keine Ver-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

änderung, veranlassen aber bei halbstündigem Schütteln vollkommene Fällung. Ganz ähnliche Versuche lassen sich mit ausgeglühtem Quarzsand anstellen.

Ein sehr einfacher, in wenigen Minuten durchzuführender Versuch gibt ein überzeugendes Bild von der Wichtigkeit der Bewegung für die kapillaranalytische Fällung und von dem grundsätzlichen Unterschied gegenüber den Adsorptionserscheinungen. Zwei kleine, etwa 7 cm lange, 2 cm breite Papierstreifen, von denen der eine trocken, der andere mit der Spritzflasche benetzt



Figur 11.

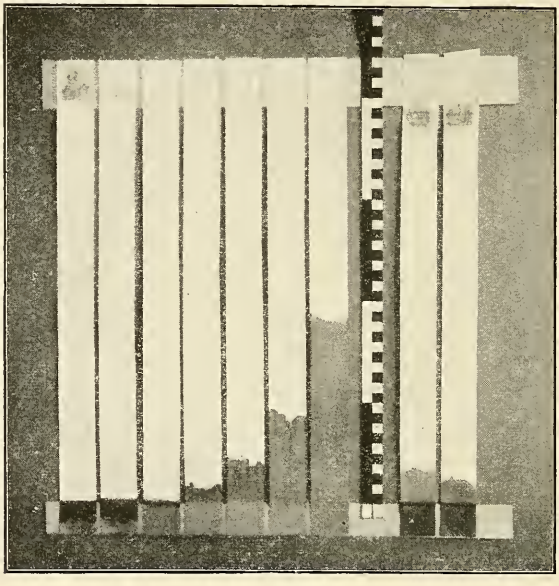
ist, senkt man 2 cm tief in dasselbe Becherglas mit verdünnter kolloidaler Eisenoxydlösung und lässt sie so lange darin, bis das Wasser im trockenen Streifen am obern Ende angelangt ist: darauf werden beide Streifen herausgehoben und sorgfältig abgespritzt. Der trockene Streifen zeigt an der Eintauchsgrenze die bekannte starke Fällung, während die eingetauchte Zone schwach bräunlich gefärbt ist; dieselbe Färbung, von adsorbiertem Eisenoxyd herrührend, weist auch die eingetauchte Zone des ursprünglich befeuchteten Streifens auf, aber die Fällung an der Eintauchsgrenze fehlt. Der Versuch gelingt ebensogut mit andern positiven Kolloiden, z. B.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

eignet sich dazu eine verdünnte Lösung von Nachtblau[16]). Namentlich beim Durchsehen erkennt man im trocken gewesenen Streifen den dicken Farbstoffniederschlag an der Eintauchsgrenze, während die adsorbierten Mengen bei der kurzen Versuchsdauer verschwindend gering sind.

Wir müssen aber jetzt zu unsern ersten Versuchsreihen der kapillaranalytischen Verfolgung von Dialysen zurückkehren, denn es gilt noch eine Frage aufzuklären: warum steigt kolloidales Eisenoxyd im Filtrierpapier, solange noch Salze zugegen sind?

Dass der Zusatz von Ferrisalzen zu einer fertig dialysierten Lösung von Eisenoxyd in der Tat das Ansteigen genau so be-



Figur 12.

wirkt wie bei ungenügender Dialyse, zeigt Figur 11. Auf der linken Hälfte des Bildes sieht man sechs Streifen, hergestellt mit Lösungen von 10 Milliäquivalent Fe_2O_3 im Liter, die einen Zusatz von 10, 1, 0.1, 0.01, 0.001, und 0.0001 Milliäquivalent Ferrichlorid bekommen haben, während der siebente Streifen zur Kontrolle ohne Zusatz blieb; auf der rechten Seite steht der Kontrollstreifen voran und dann kommt eine ganz ähnliche Reihe mit Zusätzen von Ferrinitrat.

[16]) Die sich wie ein positives Kolloid verhält, vergl. z. B. *O. Teague* und *B. H. Buxton*, Zeitschr. für phys. Chemie *60*, 479 (1907).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Der Salzzusatz wirkt offenbar durch die hydrolytisch freigewordene Säure, denn ein gradueller Zusatz von Salzsäure veranlasst, wie Figur 12 beweist, erhebliche Steighöhen; die Säuremenge beträgt auf 7.2 Milliäquivalent Eisenoxyd in den Streifen von links nach rechts 0, 0.1, 0.125, 0.25, 0.63, 1.25 und 2.50 Milliäquivalent Salzsäure. Die beiden Streifen rechts wurden vor dem Kapillarversuch, der erste mit normaler, der zweite mit 0.1-normaler Salzsäure behandelt, mit Wasser so gründlich wie möglich ausgewaschen, getrocknet, und dann zum Versuch verwendet. Der erzielte Anstieg zeigt den grossen Einfluss der Säuren und erklärt einen Teil der auf den Figuren 6 und 7 ersichtlichen Unregelmässigkeiten.

Wie sollen wir aber an Hand der oben entwickelten Theorie den Einfluss der Gegenwart von Säuren verstehen? Am nächsten liegt es, an die positiv geladenen Wasserstoffionen zu denken und anzunehmen, dass sie das negative Potential der Doppelschicht am Kapillarmedium verringern oder vernichten.[17]) Genau zu demselben Ergebnis führt natürlich die Vorstellung, dass das positive Potential der Doppelschicht an den Kolloidteilchen durch positive Aufladung seitens der Wasserstoffionen erhöht wird: dann ist eine grössere negative Ladung der Kapillarwand erforderlich, um die Ausflockung zu erzielen. Für die Brauchbarkeit dieser Auffassungen sprechen Messungen, die mit dem oben geschilderten Apparat angestellt wurden, und welche eine graduelle Erhöhung der „Fällungsspannung" mit steigendem Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure beweisen. Eine Beobachtungsreihe mag das illustrieren.

Fällungsspannung.

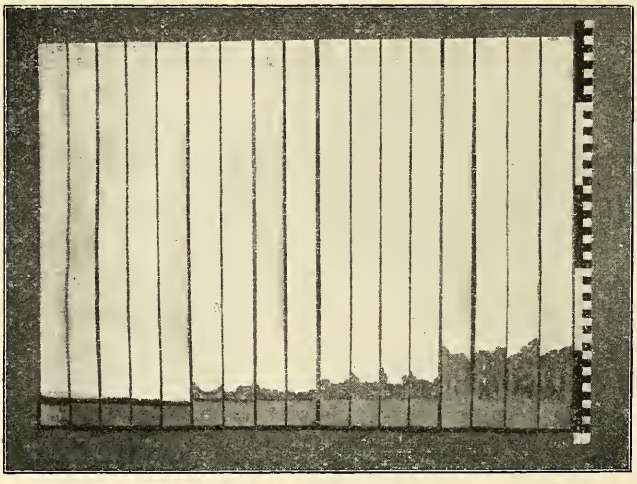
Kolloidale Eisenoxydlösung nach *Graham*, 120.3 Milliäquivalent Fe_2O_3 im Liter.

HCl	Volt
0	1.40—1.45
0.1 Milliäquivalent	1.45—1.50
0.2	1.50—1.55
0.4	1.55—1.60
0.8	1.90—1.95
1.0	1.95—2.00
2.0	2.10—2.15
4.0	2.30—2.35

[17]) *J. Perrin*, a. a. O. Vergl. dazu *A. T. Cameron* und *E. Oettinger*, Chem. Zentralblatt 1909. I. 1830. Auf dem Boden der Perrin'schen Anschauungen liesse sich auch der grössere Anstieg in dünnen Papieren erklären, denn wenn durch die Verdunstung immer neue Kolloidteilchen angezogen werden, so können sie schliesslich die Wand der Kapillaren mit positiven Ladungen tapezieren.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Aber die Hypothese von der Veränderung von ε wird den Tatsachen nicht völlig gerecht. Wenn es auf die Wasserstoffionen allein ankäme, so müsste die Wirkung der Säuren ihrem Dissociationsgrad entsprechen. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie ein Blick auf Figur 13 zeigt, wo neben einem Kontrollstreifen ohne Säurezusatz vier Serien hängen, gewonnen durch Kapillaranalyse einer Lösung mit 10 Milliäquivalent Eisenoxyd unter Zusatz von je 0.1, 0.2, 0.5, und 1.0 Milliäquivalent des Säurequartetts Essigsäure, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure und Trichloressigsäure; äquivalente Mengen dieser so verschieden starken Säuren bewirken fast vollkommen gleichen Anstieg!



Figur 13.

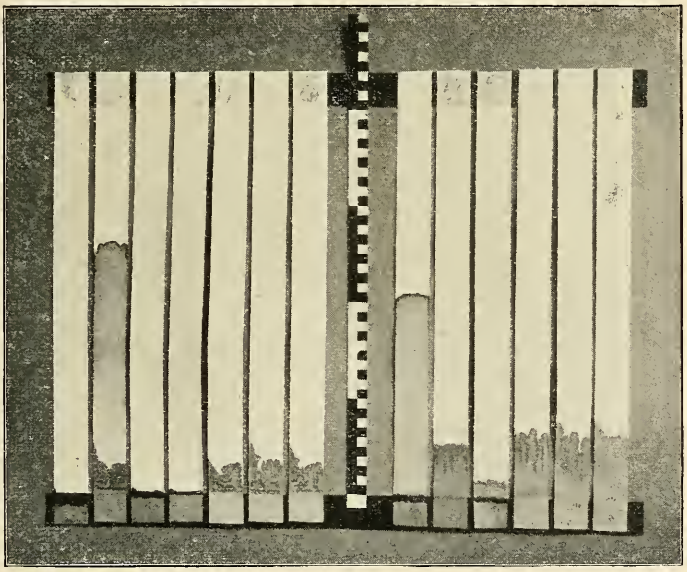
Eine andere, recht heterogene Zusammenstellung von Säuren bringen die Figuren 14 und 15, unter Verwendung von Pikrinsäure, Citraconsäure, Salicylsäure, Salzsäure, Ameisensäure und Essigsäure. Auf 10 Milliäquivalent Eisenoxyd der Stammlösung kommt in Figur 14, von links an gezählt im Streifen 1 kein Zusatz, in 2—7 je 0.25 Milliäquivalent, und in 8—13 je 1 Milliäquivalent der sechs Säuren in der genannten Reihenfolge.

In Figur 15 hängt wieder links ein Kontrollstreifen, dann folgen vier Streifen mit je 4 Milliäquivalent Citraconsäure, Salzsäure, Ameisensäure und Essigsäure in 24-stündiger Kapillaranalyse, und sechs Streifen mit je 4 Milliäquivalent aller sechs Säuren in 7-stündiger Kapillaranalyse.

Wo die Säuren nicht Ausflockung bewirkt haben, ist der Anstieg bei äquivalenter Menge fast gleich und eine Beziehung

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

zum Dissociationsgrad nicht erkennbar. Für die Versuche sind aber im allgemeinen nur einbasische Säuren brauchbar, die ihrerseits eine kolloidale Eisenoxydlösung nicht ausflocken und einen Eisenoxydniederschlag leicht peptisieren. Bei Betrachtung der mit Pikrinsäurezusatz erhaltenen Streifen fällt die starke gegen die maximale Steighöhe sich konzentrierende Gelbfärbung auf, welche zeigt, wie unter dem Einfluss der Verdunstung eine grosse Menge Säure durch den unten angesammelten Eisenoxydniederschlag wandert. Kann nun die Säure den Niederschlag peptisieren, so schleppt sie ihn allmählich mit empor. Unterwegs wird er zum



Figur 14.

Teil in den feineren Kapillaren wieder gefällt, und so kommen die „Bäumchen“ zustande, die man bei den durch Säurezusatz emporgetriebenen Niederschlägen durchweg beobachtet.

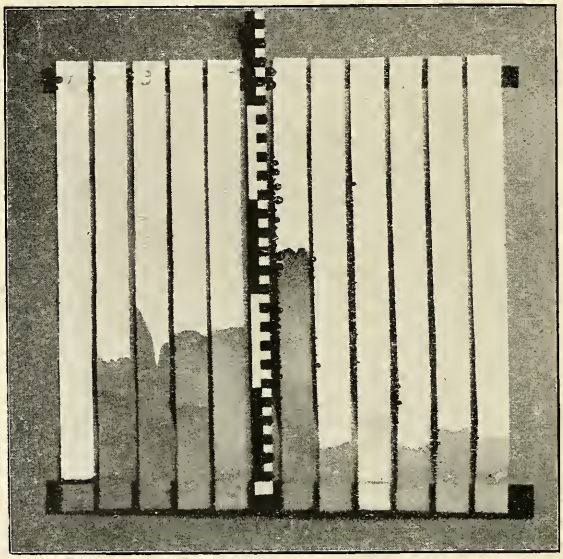
Demnach wäre die Wirkung der Säuren durch die Konkurrenz von mindestens zwei Ursachen aufzufassen, durch die Erschwerung der Fällung infolge der Erhöhung der Fällungsspannung, und durch die Peptisation eines zuerst unten sich sammelnden Niederschlags infolge des Durchsaugens der sauren, oben verdunstenden Lösung.

Vielleicht ist bei den Salz- und Säurezusätzen auch noch an das Leitvermögen zu denken. Jede Erhöhung des Leitvermögens drückt die elektromotorische Kraft der Filtration herunter gemäss

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

der *Helmholtz*'schen Formel, und bei genügendem Anwachsen von λ kann E schliesslich unter den kritischen Wert sinken, die Fällung also ausbleiben.

Die Erörterung des Emportreibens von Niederschlägen positiver Kolloide führt uns über zu einer weiteren Reihe von Erscheinungen. Es ist eine bekannte Tatsache, dass verdünnte Ferrisalzlösungen beim Stehen oder beim Kochen die braune Farbe des kolloidalen Eisenoxyds bekommen, indem die Hydrolyse bei genügender Verdünnung sehr weit fortschreitet, das entsprechende Oxyd aber kolloidal in Lösung bleibt. Eine derartige Lösung stellt nun



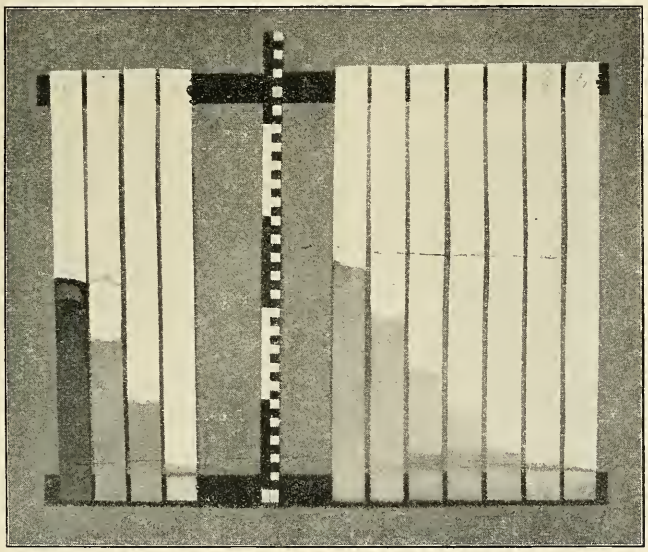
Figur 15.

ein System dar, das auf dem Papierstreifen in seine Komponenten zerlegt werden kann. In der Tat gelingt es leicht, die Gegenwart von kolloidalem Eisenoxyd durch die Fällung an der Eintauchsgrenze nachzuweisen, wie aus Figur 16 hervorgeht. Die Streifen der linken Hälfte wurden mit heissen Ferrichloridlösungen in den Konzentrationen 0.5, 0.05, 0.025, und 0.005 Prozent, die Streifen der rechten Hälfte mit Ferrinitratlösungen in den Konzentrationen $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{32}$, $\frac{1}{64}$, $\frac{1}{128}$, $\frac{1}{256}$, $\frac{1}{512}$ und $\frac{1}{1024}$-normal, die vor dem Kapillarisieren 48 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatten, erhalten. Bei den höheren Konzentrationen steigt noch unzersetztes Salz bis oben. Bei fortschreitender Verdünnung aber bekommt man, neben einer hellbraunen, vielleicht einem basischen Salz ent-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

sprechenden Zone, immer schärfer ausgeprägt nahe an der Eintauchsgrenze die dunkle Fällung des kolloidalen Eisenoxyds, das durch die hydrolytisch freigewordene Säure umsoweniger emporgetrieben wird, je verdünnter die Lösung war.

Sehr hübsche „Hydrolysentreppen" lassen sich mit Rutheniumchloridlösungen erzielen. Figur 17 enthält links die Ergebnisse einer 48 stündigen, rechts diejenigen einer anderthalbstündigen Kapillaranalyse von je sechs Lösungen in den Konzentrationen von $\frac{1}{16.6}$ bis $\frac{1}{531.2}$-normal, wobei wieder die oberste dunkle Zone von unzersetztem Salz, die mittlere hellere Zone bei basischem Salz



Figur 16.

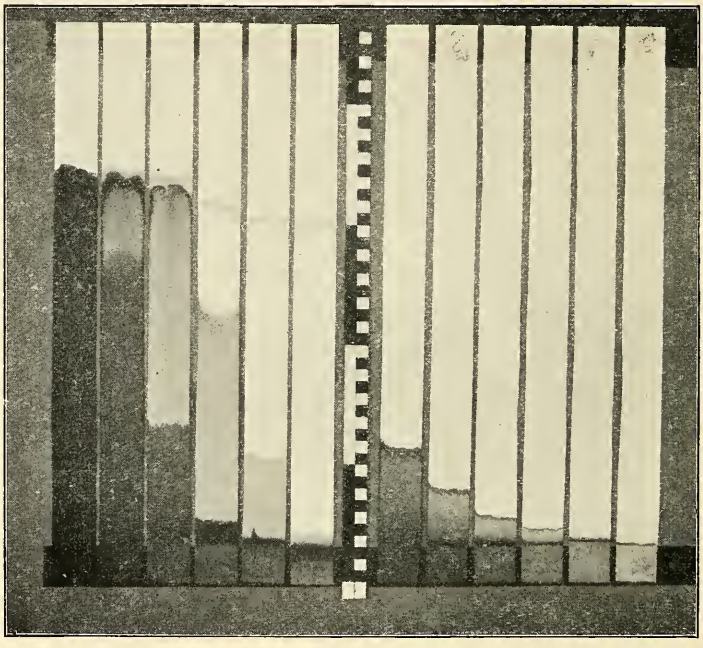
und die unterste dunkle Zone von gefälltem kolloidalem Hydroxyd sehr hübsch hervortreten.

Der kapillare Anstieg von Farbstofflösungen ist schon von *Fr. Goppelsroeder* in den mannigfachsten Variationen und nach den verschiedensten Richtungen studiert worden. In neuester Zeit hat Herr Professor *L. Pelet-Jolivet* im Verlauf seiner interessanten Arbeiten über die Theorie des Färbevorganges von neuen Gesichtspunkten aus den kapillaren Aufstieg von Farbstofflösungen untersucht und gemessen [18]). Es ist nicht unsere Aufgabe, im Rahmen dieser den anorganischen Kolloiden gewidmeten Arbeit auf

[18]) Ausser den zahlreichen Publikationen siehe darüber „Die Theorie des Färbeprozesses", von *L. Pelet-Jolivet*, Dresden 1910, S. 120—134.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

das Gebiet der Farbstoffe überzugreifen. Doch möchten wir auf Grund unserer Ergebnisse die Ansicht aussprechen, dass der kapillare Anstieg basischer Farbstoffe den von uns beobachteten Erscheinungen fast Punkt für Punkt entspricht und also durch die kolloidale Natur der Farbbasen erklärt werden kann. Betrachten wir die Lösung eines basischen Farbstoffes, z. B. Nachtblau, als ein System ähnlich der Lösung eines Ferrisalzes, in welchem durch Hydrolyse eine Base vom Charakter eines positiven Kolloids entstehen kann, so ist vorauszusehen, dass bei zunehmender Verdün-



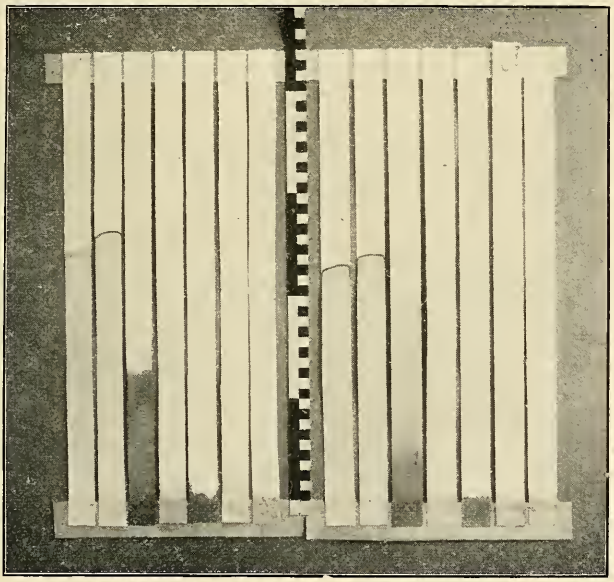
Figur 17.

nung der Lösung durch Kapillarisieren „Hydrolysentreppen" erhalten werden. In diesem Sinne möchten wir die von *L. Pelet* beobachtete regelmässige Abhängigkeit der Steighöhe von der Konzentration bei den basischen Farbstoffen deuten. Geht man mit der Verdünnung weiter herunter (er hat als grösste Verdünnung 1 Promille gewählt, wir sind bis auf 0.025 Millimol gegangen, was bei Nachtblau rund 0.02 Promille entspricht), so bekommt man selbst bei 24 stündiger Kapillaranalyse nur noch ganz geringe Steighöhen. In Figur 18 hängen links sieben Streifen mit den 0.025 millimolaren Lösungen von Reinblau, Eosin, Kongorot, Benzopur-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

purin, Nachtblau, Kristallviolett und Methylenblau,[19]) rechts sieben Streifen mit dialysierten Lösungen nicht bestimmter aber ebenfalls geringer Konzentration der genannten Farbstoffe in derselben Reihenfolge. Die sauren Farbstoffe zeigen dieselbe Steighöhe wie Wasser, auch die direkten Farbstoffe schliessen sich nach der Dialyse den sauren Farbstoffen völlig an; die basischen Farbstoffe werden genau wie positive anorganische Kolloide an der Eintauchsgrenze gefällt.

Die Analogie geht noch weiter. Man kann beispielsweise mit Nachtblau in engen gläsernen Kapillaren bei mikroskopischer Be-



Figur 18.

obachtung die Fällung durch kapillaren Anstieg genau wie bei einer kolloidalen Eisenoxydlösung verfolgen. Es will uns darum scheinen, dass die Steighöhe basischer Farbstoffe bei der Kapillaranalyse im wesentlichen von der kolloidalen Natur der Farbbasen abhängt.[20])

[19]) Wir verdanken die reinen Farbstoffe der Liebenswürdigkeit der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel.

[20]) In dieser Weise erklären sich auch die von *Tswett*, Berichte der deutschen botan. Ges. *24*, 384 (1906), von *F. K. Cameron* und *J. M. Bell*, Kolloidzeitschrift III, 237, 241 (1908) und von *W. P. Dreaper* und *W. A. Davis*, Chemiker-Zeitung *33*, 613 (1909) beobachteten Fällungen („Desolution") basischer Farbstoffe in Säulen aus pulvrigem Material, Calciumcarbonat, Ackererde, Sand etc.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Zusammenfassung.

1. Bei der Kapillaranalyse werden positive Kolloide im Papierstreifen an der Eintauchsgrenze gefällt. Der Versuch gelingt mit genügend dicken, nicht mit Säure gewaschenen Papieren an der Luft, mit dünnen Papieren nur unter Ausschluss der Verdunstung. Negative Kolloide steigen ungefällt mit dem Wasser empor.
2. Die Fällung positiver Kolloide tritt in Glaskapillaren (Jenenser Glas) bei einem Maximaldurchmesser von 0.15 mm und darunter regelmässig ein und ist der mikroskopischen Beobachtung zugänglich.
3. Die Fällung ist eine Folge der beim Aufstieg der Lösung in den Kapillaren erzeugten elektromotorischen Kraft der Filtration, die ihrerseits dem hydrostatischen Druck, also der Steighöhe, direkt proportional ist. Sie erzeugt eine negative Ladung der Kapillarenwandung und flockt die positiv geladenen Kolloidteilchen aus.
4. Die ungenügende Fällung nicht fertig dialysierter Lösungen positiver Kolloide ist auf den Einfluss der hydrolytisch freigewordenen Säure zurückzuführen.
5. Die Säuren wirken einerseits durch Erhöhung der „Fällungsspannung", andrerseits durch Peptisation von bereits gefälltem Niederschlag.
6. Verdünnte, mehr oder weniger hydrolysierte Salzlösungen werden auf dem Kapillarstreifen zerlegt in unzersetztes nach oben wanderndes Salz und kolloidales, unten ausfallendes Hydroxyd. Bei steigender Verdünnung bekommt man immer geringeren Anstieg („Hydrolysentreppen").
7. Die Lösungen basischer Farbstoffe verhalten sich vollkommen analog.
8. Die beschriebenen Erscheinungen lassen sich verwenden zur Untersuchung des Verlaufs der Dialyse positiver Kolloide, zur Untersuchung von Papieren, und zur Untersuchung des Hydrolysengrades von Salzlösungen.

Basel, im April 1910.

Eingegangen 2. Mai 1910.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel

Jahr/Year: 1910

Band/Volume: 21_1910

Autor(en)/Author(s): Fichter Fr., Sahlbom Naima

Artikel/Article: Die Kapillaranalyse kolloidaler Lösungen 1-24