

Dielektrische Messungen an hydrophilen Kolloiden.

III. Messungen bei 0,857 m Wellenlänge.

Von H. R. Kruyt und J. Th. G. Overbeek (Utrecht, Holland).

(Eingegangen am 24. August 1937.)

I. Einleitung.

Nachdem jetzt aus der Untersuchung von Denekamp und Kruyt¹⁾ sich ergeben hat, daß bei lyophilen Kolloiden zwischen Hydratation und dielektrischer Konstante (D.K.) ein Zusammenhang besteht, wurde es von Bedeutung, zu prüfen, ob auch ein derartiger Zusammenhang zu finden wäre, wenn die D.K. bei viel höherer Frequenz, als sie Denekamp und Kruyt benutzten, gemessen wurde.

Aus älteren Messungen²⁾ könnte man den Schluß ziehen, daß bei Wellenlängen in der Nähe von 1 m (Frequenz $3 \cdot 10^8$) eine Erniedrigung der D.K. gefunden wird. Allgemein wurde diese Erniedrigung durch die Annahme erklärt, daß die Wassermoleküle durch die Hydratationskräfte fixiert werden und sich somit nicht mehr so leicht nach einem elektrischen Felde richten können.

In diesem Wellenlängengebiet erhaltene Ergebnisse sind dann auch leicht zu deuten. Man kann in erster Annäherung annehmen, daß ein Teil des Wassers vollständig festgelegt ist und also an Stelle einer D.K. von 80 eine D.K. von 2,2 (die D.K. von Eis, bei dem sich auch die Dipole nicht mehr frei drehen können) hat. Aus der Erniedrigung der D.K. berechnet man dann, wieviel Wasser darin fixiert ist.

Ein Nebenvorteil des Arbeitens bei sehr hohen Frequenzen ist, daß die Leitfähigkeit der Lösungen weniger stark stört.

Die Schwierigkeit, daß die Messungen oft wenig genau sind, ist glücklicherweise nicht von grundsätzlicher Art. Wir waren imstande, eine Methode zu entwickeln, mit der bei einer Wellenlänge von 0,857 m (Frequenz $3,5 \cdot 10^8$) die D.K. mit einer Genauigkeit von 0,1—0,2 Proz. gemessen werden konnte.

¹⁾ Denekamp und Kruyt, Kolloid-Z. **81**, 62 (1937)

²⁾ R. Fürth, Ann. Physik (4) **70**, 63 (1923); S. S. Kistler, J. phys. Chem. **35**, 815 (1931); N. Marinesco, Kolloid-Z. **58**, 285 (1932); J. Errera, J. Chim. physique **29**, 577 (1932); A. L. Ferguson, J. G. Malone und L. O. Case, J. Chem. Phys. **2**, 94 (1934).

II. Methode.

Wir wählten die 2. Methode von Drude³⁾, weil man dabei die Messungen an kleinen Mengen Stoff vornehmen kann. Die Schwierigkeiten, verursacht durch die Leitfähigkeit der zu untersuchenden Lösungen, werden durch eine besondere Eichmethode umgangen.

In einem Abstand von dem Sender, der dauernd elektromagnetische Wellen von konstanter, sehr hoher Frequenz aussendet, befindet sich ein Lechersystem (2 lange parallel gespannte Kupferdrähte), an der einen Seite kurz geschlossen, an der anderen Seite überbrückt durch einen Flüssigkeitskondensator. Durch Verschieben einer der Brücken bringt man dieses System in Resonanz mit dem Sender. Der Abstand zwischen den beiden Brücken ist dann eine Funktion der Kapazität des Kondensators, also auch der D.K. der Flüssigkeit. Man eicht die Apparatur mit Flüssigkeiten von bekannter D.K.

Wir brachten eine kleine Abänderung in der Methode an, indem wir den Flüssigkeitskondensator nicht an das Ende eines Lechersystems anbrachten, sondern in ein an zwei Seiten kurz geschlossenes Lechersystem auf $\frac{1}{4}$ Wellenlänge Entfernung von einer der Brücken. Der Abstand der anderen Brücke vom Flüssigkeitskondensator war dann ein Maß für die zu messende D.K.

Durch diese Konstruktion vermeiden wir die Anbringung eines besonderen Dielektrikums beim Kondensator, was sonst nötig sein würde, um die Drähte spannen zu können.

III. Beschreibung der Apparatur.

a) Der Generator.

Für die Erregung von Schwingungen von sehr hoher Frequenz kann man mit Vorteil Magnetronlampen verwenden. Der Glühdraht dieser Lampen ist in die Achse einer zylinderförmigen Anode gespannt, die parallel der Achse in zwei oder vier gleichgroße Abschnitte geteilt ist. Bei dem Magnetron mit vier Anoden (wie wir eines verwendeten)

³⁾ P. Drude, Ann. Physik, N. F. **61**, 466 (1897); vgl. auch W. Heim, Z. Hochfrequenztechnik **30**, 160, 176 (1927).

sind die einander gegenüber liegenden Abschnitte 2 und 2 miteinander verbunden.

Das Magnetron wird in ein homogenes Magnetfeld (z. B. 1000 Gauß) gestellt, so daß die magnetischen Kraftlinien zum Glühdraht parallel laufen. Die beiden Anoden werden mit einem Lechersystem verbunden, das auf geeigneten Abstand von der Lampe kurzgeschlossen ist. Zwischen der Kathode und den Anoden wird eine Gleichstromspannung von etwa 1000 Volt angelegt.

Unter dem Einfluß des Magnetfeldes und der Anodenspannung beginnen die Elektronen gekrümmte Bahnen zu beschreiben. Bei genügend starkem Magnetfeld werden diese Bahnen so stark gekrümmt, daß die Elektronen die Anoden nicht mehr erreichen können und somit der Anodenstrom Null wird.

Entsteht nun aber durch irgendeine Ursache ein Wechselstrom im Lechersystem, so wird für einen Augenblick eins der Anodenpaare etwas stärker positiv. Die Elektronen, die sich in der Richtung dieser Anoden bewegen, werden stärker beschleunigt, ihre Bahn wird weniger gekrümmt, so daß sie jetzt die Anoden erreichen können. Sie kommen aber nicht bis an die Anode, die sie (durch ihre positive Ladung) beschleunigt hat, sondern zu einer der anderen Anoden, die in diesem Augenblick gerade weniger stark positiv geladen sind. Die ursprünglich vorhandene Wechselspannung wird also verstärkt, die Lampe generiert, und zwar mit einer Frequenz, die in der Hauptsache bestimmt wird durch die Eigenfrequenz des angeschlossenen Lechersystems⁴.

Wir verwendeten eine Philips TAM 1,5/50 A. Diese Lampe kann zwischen 60 und 200 cm generieren und liefert dabei eine Nutzenergie von maximal 40 Watt.

In Fig. 1 ist die Aufstellung schematisch angegeben.

Die Kondensatoren c_1 und c_2 ($\sim 10 \mu\mu F$) waren nahe an den Anodenkontakten der Lampe angebracht. In horizontaler Richtung dehnte sich

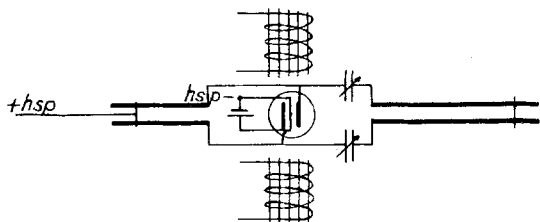


Fig. 1. Schema der Aufstellung des Magnetrons.

⁴) Vgl. z. B. E. C. Metschl, Naturwiss. 24, 97 (1936), wo auch mehr Literatur über Magnetron angegeben ist.

ein Lechersystem aus, das auf 160 cm von den Kondensatoren durch eine Kupferplatte kurzgeschlossen war. Das zweite Lechersystem, an dem entlang die Hochspannung zugeführt wurde, stand senkrecht und war auf ungefähr 20 cm von der Lampe kurzgeschlossen.

Das horizontale Lechersystem schwang bei der verwendeten Frequenz in vier halben Wellenlängen. Es war nötig, die Einstellung der Lechersysteme, die Kondensatoren c_1 und c_2 , die Kombination von Hochspannung und Magnetfeldstärke und den Ort der Lampe gegenüber dem Magnetfeld sorgfältig zu regeln, um eine reine sinusförmige Schwingung zu erregen. Es zeigte sich nämlich, daß die gewählte Wellenlänge von 85,7 cm zwar innerhalb weiter Grenzen von Spannungen usw. stabil, aber nur bei einer sehr bestimmten Einstellung frei war von anderen Schwingungen. Die große Länge des horizontalen Lechersystems wird wohl zu einem bedeutenden Teil daran schuld gewesen sein. Bei Kontrolle mit einem zweiten Lechersystem, das sehr lose mit dem ersten gekoppelt wurde, zeigte sich schließlich außer der Hauptresonanz nur eine sehr vage Nebenresonanz, mehr als 300 mal schwächer als die Hauptresonanz.

Um Intensität und Wellenlänge der erregten Schwingungen genügend konstant zu halten, war es nötig, alle Kontakte mit besonderer Sorgfalt auszuführen und für die ganze Speisung Akkumulatoren von großer Kapazität zu verwenden⁵.

Die verwendete Wellenlänge betrug 85,7 cm (Frequenz $3,5 \cdot 10^8$). Während einer Reihe von Messungen, die ungefähr 5 Stunden dauerte, nahm die Intensität auf $\frac{2}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ ab. Die Wellenlänge nahm um ungefähr 1 mm zu.

b) Der Resonanzkreis (Fig. 2).

Der Resonanzkreis war auf zwei festen Brettern montiert, von denen man das eine in dem anderen hin und her schieben konnte. Diese Verschiebung wurde bis auf 0,05 mm genau an einer stählernen Meßleiste gemessen, die mit einem Nonius versehen war.

Auf dem inneren Brett war ein Lechersystem montiert, das an dem einen Ende durch eine Kupferplatte A kurzgeschlossen, an dem anderen isoliert befestigt war.

Der Abstand der Drähte voneinander betrug 3 cm, ihr Durchmesser war 2 mm.

Auf $\frac{1}{4}$ Wellenlänge des kurzgeschlossenen Endes (bei C) befand sich die Küvette, von der Fig. 3 einen Durchschnitt wiedergibt.

⁵) Die Akkumulatoren brauchten erst nach 70 bis 80 Stunden wieder aufgeladen zu werden.

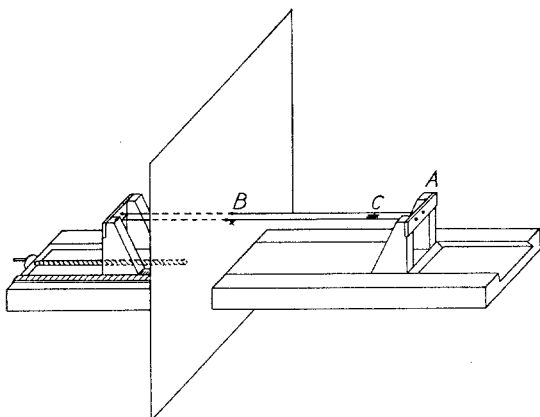
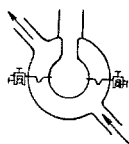


Fig. 2. Der Resonanzkreis.

Die Küvette war vollständig aus Jenaer Glas 16^{III} geblasen, die Platinelektroden waren unmittelbar eingeschmolzen und mit Klemmschraubchen an die Lecherdrähte befestigt. Durch den Mantel wurde Öl von konstanter Temperatur gepumpt.

Fig. 3. Die Küvette in $\frac{2}{5}$ der wirklichen Größe.



Drude⁶⁾ hat bereits darauf hingewiesen, daß die prozentuale Genauigkeit der D.K.-Bestimmung bei einer bestimmten Kondensatorgröße am größten ist. Bei Resonanz muß dann der Abstand der Küvette bis zu der Brücke $B \frac{1}{8} \lambda$ mehr als eine Anzahl halbe Wellen betragen. (In unserer Aufstellung betrug der gesamte Abstand BA ungefähr $\frac{2}{2} + \frac{1}{8} + \frac{1}{4} = 1\frac{3}{8} \lambda$.) Wir konnten dies nur durch Konstruktion einer Küvette erreichen, bei der die Elektroden aus Platinpünktchen bestanden, die eben durch das Glas hindurch ragten. Der Kondensator mußte so klein sein, weil der Ölmantel an sich bereits eine bedeutende Kapazität darstellte und die Flüssigkeit in der eigentlichen Meßzelle stets eine D.K. von ungefähr 80 hatte.

Bei einem Kondensator, der so weit von dem idealen Plattenkondensator abweicht, besteht kein linearer Zusammenhang mehr zwischen der D.K. der Füllung und der Gesamtkapazität. Denn bei Änderung der D.K. in der eigentlichen Meßzelle wird die Verteilung der Kraftlinien über den Ölmantel und die zu messende Flüssigkeit eine andere werden. Auch die Leitfähigkeit der zu

⁶⁾ P. Drude, Ann. Physik, N. F. 61, 466 (1897).

untersuchenden Flüssigkeit kann einen Einfluß auf den Verlauf der Kraftlinien haben.

Es ist dann auch klar, daß nur eine vollständige Eichung nicht allein für die D.K., sondern auch für die Leitfähigkeit uns die nötigen Angaben verschaffen kann, um aus den Messungen die unbekanntenen D.K.-Werte ableiten zu können.

Die Brücke B (Fig. 2) war eine große Kupferplatte, 30×30 cm, die fest mit dem unteren Brett verbunden war. Die Lecherdrähte liefen durch zwei kleine Löcher in dieser Platte. Für einen guten Kontakt wurde gesorgt durch zwei Schneiden, die an der hinteren Seite der Platte B durch kräftige Federn auf die Drähte gedrückt wurden.

An dieser Brücke befand sich auch ein Thermokreuz (Marke Cambridge) befestigt, das als Indikator diente. Das Kreuz selbst befand sich auf etwa $1\frac{1}{2}$ cm von der Brücke entfernt an der Hochfrequenzseite. Die zwei „heater“-Drähte waren so dicht wie möglich unter den Lecherdrähten leitend mit der Platte verbunden. Die Galvanometerkontakte wurden isoliert durch die Brücke geführt und mit einer ineinander gedrehten Schnur mit einem Moll-Galvanometer (10^{-6} Volt gibt 1 mm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand) verbunden, von dem die Spannungsempfindlichkeit noch auf $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{100}$ verkleinert werden konnte. Mit dieser Kombination konnten Ströme in dem „heater“ gemessen werden, die von 10 mA bis weniger als 0,1 mA variierten.

Die Platte B selbst war wieder in einem großen Schirm von Blattkupfer, 0,1 mm dick und 2,35 m hoch, befestigt. Hinter diesem Schirm befanden sich der Meßstab zur Ablesung der Verschiebung des inneren Brettes, das Galvanometer und der Höppler-Ultrathermostat, der Öl von konstanter Temperatur durch das Mäntelchen der Küvette pumpte, neben dem Beobachter, der hier genügend gegen den hochfrequenten Teil der Apparatur abgeschirmt war (vgl. Fig. 4).

c) Der Koppelungskreis.

Sender und Empfänger waren auf einen Abstand von etwa 7 m mit ihren Lechersystemen parallel zueinander aufgestellt. Infolge dieses großen Abstandes war die direkte Einwirkung des Senders auf den Empfänger schwach. Dies war nötig, um die direkte Einwirkung des Senders auf den Indikator so klein wie möglich zu halten. Verschiedene Untersucher⁷⁾ haben darauf hin-

⁷⁾ P. J. Denekamp, Diss. (Utrecht 1933); F. P. Henninger, Ann. Physik (5) 20, 413 (1934); H. Rieckhoff, Ann. Physik (5) 2, 577 (1929); H. Hellmann und H. Zahn, Ann. Physik (4) 86, 687 (1928); Physik Z. 27, 636 (1928).

gewiesen, daß eine geringe direkte Wirkung vom Sender auf den Indikator eine der Forderungen ist, der genügt werden muß, um eine symmetrische Resonanzkurve und zuverlässige Resultate zu erhalten.

Um nun doch genügende Energie übertragen zu können, haben wir Sender und Empfänger mittels eines Lechersystems gekoppelt, das die Lechersysteme von Sender und Empfänger senkrecht kreuzte, das erste auf 12,5 cm, das zweite auf 6 cm Abstand. Dieses Koppelungssystem war überbrückt auf ungefähr $\frac{1}{2}\lambda$ außerhalb der Lechersysteme von Sender und Empfänger. Durch schärfere Abstimmung ließ sich die Energieübertragung nach Wunsch vergrößern. Hierbei mußte darauf geachtet werden, daß die Koppelung nicht so stark wurde, daß eine bedeutende Rückwirkung des Resonanzkreises auf den Sender entstand. Dieses gibt, wie theoretisch einzusehen ist und wie Henninger⁸⁾ an Versuchen gezeigt hat, Anlaß zur Änderung der Wellenlänge des Senders, wodurch wieder eine nichtsymmetrische Resonanzkurve entstehen kann.

Fig. 4 gibt ein Schema unserer gesamten Aufstellung wieder.

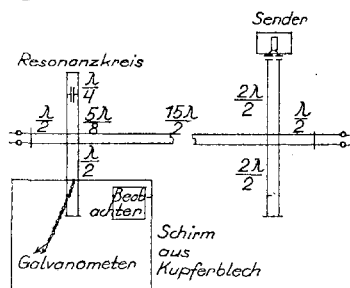


Fig. 4. Schema der gesamten Aufstellung.

IV. Vorbereitende Messungen.

Die Wellenlänge wurde durch Messung des Unterschiedes in der Länge eines Lechersystems bei Resonanz in $\frac{1}{2}$ und $\frac{2}{2}$ Wellenlängen bestimmt. Dieser Unterschied betrug 42,85 cm, die Wellenlänge also 85,7 cm.

Die direkte Einwirkung des Senders auf den Indikator wurde durch Bestimmung des Ausschlages des Galvanometers bestimmt, wenn das Empfangssystem ganz außer Resonanz war. Dieser Ausschlag war kleiner als $\frac{1}{1000}$ des Ausschlages bei Resonanz.

⁸⁾ F. P. Henninger, loc. cit.

⁹⁾ Von den beiden Kurven ist die eine fortlaufend und die andere zurücklaufend aufgenommen. Der systematische Unterschied von 0,15 mm, der bei unseren Messungen vorhanden ist, wird durch einen kleinen toten Gang in dem federnden Kontakt der Lecherdrähte in Brücke B verursacht.

Das Koppelungssystem wurde so eingestellt, daß, mit destilliertem Wasser in dem Meßgefäß, bei Resonanz im Thermokreuz ungefähr die Hälfte der maximal erlaubten Stromstärke läuft. Die Resonanzkurve war dann, wie Fig. 5 erkennen läßt, völlig symmetrisch⁹⁾.

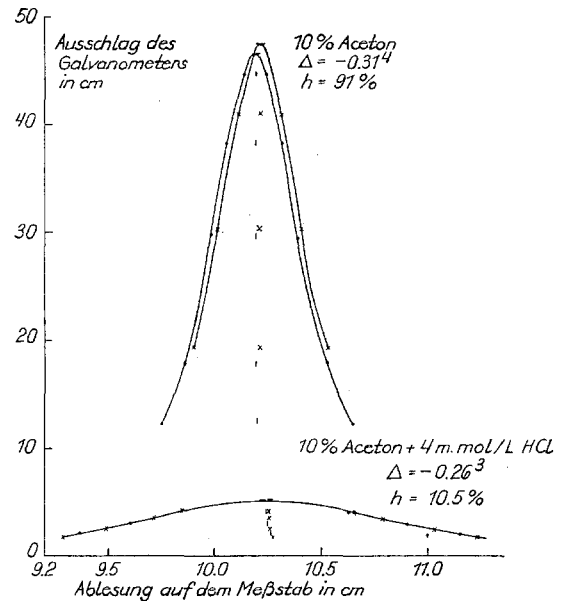


Fig. 5. Symmetrie der Resonanzkurve.

Bei diesem selben Koppelungsgrad wurden nun alle Messungen ausgeführt, also auch die an den leitenden Systemen. Bei großer Dämpfung war die Resonanzkurve natürlich viel flacher. Durch Erhöhung der Empfindlichkeit des Galvanometers war sie aber doch noch gut zu bestimmen. Bei der größten Leitfähigkeit, bei der wir gemessen haben, war eine kleine Asymmetrie festzustellen, weil jetzt die direkte Einwirkung des Senders auf den Indikator nicht mehr zu vernachlässigen war im Vergleich mit dem Ausschlag bei Resonanz. Da diese Asymmetrie in der oberen Hälfte der Resonanzkurve höchstens einige Zehntel Millimeter betrug, und auch bei der Eichung und Messung in derselben Weise auftrat, war es nicht schwierig, sie in Rechnung zu setzen.

Wir wählten willkürlich als Resonanzpunkt die Mitte der Sehne der Resonanzkurve auf $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ des maximalen Ausschlages. Bei kleiner Dämpfung ist dies also der wirkliche Resonanzpunkt, bei großer Dämpfung ein gut definierter Punkt, der aus der Resonanzkurve abgeleitet werden kann.

Fig. 5 zeigt in demselben Maßstab zwei Resonanzkurven bei sehr geringer und sehr großer

Dämpfung. Die untere Kurve ist genauer bestimmt, als es nach der Figur den Anschein hat, weil mit einer größeren Empfindlichkeit des Galvanometers gearbeitet wurde.

Von jeder Lösung wurden einige Minuten, nachdem die Küvette damit gefüllt war, stets zwei vollständige Resonanzkurven bestimmt, eine bei zunehmender und eine bei abnehmender Länge des Resonanzsystems. An den beiden Seiten des Maximums wurden von 3—6 Punkten die Stellung des Systems und der zugehörige Galvanometerausgang notiert. Auch der maximale Ausschlag wurde bestimmt mit einer Genauigkeit von ungefähr 1 Proz. Der Resonanzpunkt konnte sicher bis auf 0,05 mm genau berechnet werden.

Jede Messung liefert also:

a) Die Länge des Systems bei Resonanz (den Resonanzpunkt).

b) Den Ausschlag des Galvanometers beim Maximum.

Um für langsame Änderungen des Senders Korrekturen einsetzen zu können, wurde nach je zwei Messungen eine Messung mit destilliertem Wasser¹⁰⁾ ausgeführt.

Während einer ganzen Reihe von Messungen, die meistens aus 8—10 Lösungen bestand mit 5 bis 6 Kontrollmessungen an destilliertem Wasser, und die ungefähr 5 Stunden dauerte, wurde stets bei der gleichen Temperatur gearbeitet.

Von jedem gemessenen Stoff wurde nun bestimmt,

1. wie weit sein Resonanzpunkt von dem von Wasser entfernt lag (Δ , ausgedrückt in cm);

2. welcher Teil seine Resonanzhöhe der von Wasser entsprach (h , ausgedrückt in Proz.).

Eichung.

Um nun herauszubringen, welche D.K. mit oben bestimmtem Δ und h übereinstimmte, ermittelten wir diese Größen auch für eine Reihe von Mischungen von Wasser und Azeton, deren Leitfähigkeit durch Zufügung kleiner Mengen Salzsäure vergrößert werden konnte.

Drude¹¹⁾ hat die D.K. von Mischungen von Wasser und Azeton bestimmt und gefunden, daß die D.K. praktisch proportional der Gewichtskonzentration war.

Die Ergebnisse von Graffunder und Heymann¹²⁾ schließen sich an diese sehr gut an.

¹⁰⁾ Später verwendeten wir als Normalflüssigkeit $\frac{1}{1000}$ n KCl, um die Leitfähigkeit besser festzulegen.

¹¹⁾ P. Drude, Ann. Physik, N. F. 61, 466 (1897.)

¹²⁾ W. Graffunder und E. Heymann, Z. Physik 72, 756 (1931).

Es ist somit leicht, die D.K. der Mischungen, die uns interessieren (Mischungen mit weniger als 10 Proz. Azeton), durch Interpolieren zu bestimmen. Hierzu werden die Beobachtungen von Drude (bei 19° und 73 cm Wellenlänge) und die von Graffunder und Heymann (bei 25° und 500 m Wellenlänge) umgerechnet auf die D.K. von Wasser bei der Meßtemperatur als Einheit. Die beiden Kurven fallen bei den niedrigen Azetonkonzentrationen vollständig und bei den hohen Konzentrationen nahezu vollständig zusammen.

Für die von uns verwendeten Gemische von 2, 4 und 10 Vol.-Proz. Azeton (das sind 1,58 bzw. 3,18 bzw. 8,00 Gewichtsprozente) finden wir eine D.K. (ausgedrückt in der D.K. von Wasser als Einheit) von 0,9895 bzw. 0,9785 bzw. 0,946.

Von diesen Zahlen haben wir angenommen, daß sie sowohl bei 49° als auch bei 20° gelten, obwohl sie allein bei 19° (Drude) und bei 25° (Graffunder und Heymann) bestimmt sind. Es besteht aber kein Grund zur Annahme, daß unsere Voraussetzung bei den Messungen bei höherer Temperatur zu bedeutenden Fehlern Veranlassung geben wird, zumal die Temperaturkoeffizienten der D.K.-Werte von Wasser und Azeton ziemlich gleich sind¹³⁾.

Zu den verschiedenen Mischungen von Wasser und Azeton und zu destilliertem Wasser selbst wurde Salzsäure in einer Konzentration von höchstens 4 m.aequ. für 1 Liter zugesetzt. Wir berechneten nach Falkenhagen¹⁴⁾, daß dieser Zusatz die D.K. um viel weniger als 0,1 Proz. erhöht, so daß hierfür keine Korrektur angebracht zu werden brauchte.

Von allen diesen Mischungen, von denen wir also die D.K. kennen, bestimmten wir nun Δ

¹³⁾ Messungen bei 44° mit 8,1 und 4,25 Gewichtsprozenten Methylalkohol gaben für diese Mischungen eine D.K. von 0,951 bzw. 0,974, während aus den Messungen von Drude [P. Drude, Z. physik. Chem. 23, 300 (1897)] bei 17° für diese Gemische eine D.K. von 0,952 bzw. 0,975 folgt. Die Eichung mit Azeton wird also hierdurch bestätigt.

Ein direkter Vergleich der Eichungen bei hoher und niedriger Temperatur war mit unserer Apparatur nicht möglich, weil mit der Temperatur sich auch die D.K. des Öles in der Küvette änderte und hierfür eine Korrektur angebracht werden mußte, die nicht genau zu bestimmen war.

Wegen dieser Unsicherheit halten wir uns überall an die einfache Annahme, daß die D.K. von 10 vol.-proz. Azeton bei allen Temperaturen 0,946 ist. Eine kleine Abweichung bei der hohen Temperatur kann in unseren Ergebnissen keine grundsätzliche Änderung zuwege bringen.

¹⁴⁾ H. Falkenhagen, Elektrolytes (Paris 1934), S. 226f.

und h und erhielten so eine Anzahl Kurven, die uns instand setzten, aus einem gemessenen Δ und h die D.K. (und die Leitfähigkeit) zu berechnen.

Dieses Kurvensystem hatte eine besonders einfache Form. Es zeigte sich, daß Δ für Lösungen mit demselben h linear abhängig war von der D.K. und daß der Zusatz einer bestimmten Menge Salzsäure h bei allen Mischungen ungefähr gleichstark senkte und ebenfalls alle Δ -Werte um einen bestimmten Betrag erhöhte.

Wir konnten somit das Kurvensystem von Fig. 6a zerlegen in eine Kurve, die angab, welche Korrektur bei einem bestimmten h an einem Δ angebracht werden mußte, um das korrigierte Δ zu finden, und in eine zweite Kurve, die den Zusammenhang zwischen Δ (korrigiert) und der D.K. angab.

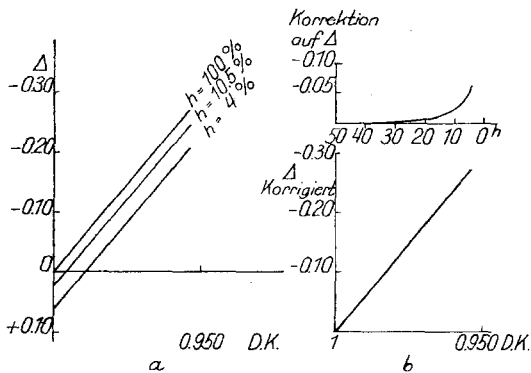


Fig. 6. Eichkurven bei 43—44°.

Diese Kurven waren verschieden für die verschiedenen Temperaturen, bei denen gemessen wurde.

Der große Vorteil dieser Eichungsweise ist, daß wir uns vollständig unabhängig machen von etwaigen systematischen Fehlern, die der Apparat anhaften könnten. Wir haben gewissermaßen immer den unbekanntem Stoff verglichen mit einer Mischung, die dieselbe D.K. und dieselbe Hochfrequenzleitfähigkeit besaß. Als Grundlage diente uns die bekannte D.K. von Azeton—Wasser-Mischungen bei verschiedener Temperatur und die Gültigkeit der Theorie von Debye und Falkenhagen für die D.K. von starken Elektrolyten, eine Gültigkeit, die bereits auf verschiedene, voneinander unabhängige Weisen bewiesen worden ist.

Δ (korrigiert) war mit einer Genauigkeit von 0,05 mm zu bestimmen. Dies entspricht einer D.K.-Änderung von ungefähr 0,001.

So haben wir von Flüssigkeiten mit einer Leitfähigkeit bis $2 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ mit einer D.K. zwischen 1,000 und 0,970 die D.K. mit einer Genauigkeit von 0,1—0,2 Proz. bestimmt. Als Einheit der D.K. ist immer die D.K. von Wasser bei der Meßtemperatur genommen.

V. Messungen.

Wir führten Messungen an verschiedenen hydrophilen Kolloiden bei 49°, 43° und bei Zimmertemperatur aus. Insbesondere wurde geprüft, welchen Einfluß ein Zusatz von verschiedenen Stoffen, von denen bekannt ist, daß sie die Ladung und (oder) Hydratation ändern, auf die D.K. hat.

Als Objekte wählten wir:

1. Natriumarabinat, gereinigt nach Bungenberg de Jong und van der Linde¹⁵). 50 g Gummiarabikum lösen in 500 ccm Wasser; 80 g Natriumnitrat zufügen. Das Gummi niederschlagen mit 1 Liter Alkohol; wieder lösen in 500 ccm Wasser, 80 g Natriumnitrat zufügen und niederschlagen mit 1 Liter Alkohol. Dies noch zweimal wiederholen, darauf lösen in 400 ccm Wasser, 800 ccm Alkohol zufügen. Den Niederschlag unter Rühren auswaschen mit 70proz. Alkohol. Schließlich trocknen bei 50°.

2. Natriumagar, gereinigt nach Bungenberg de Jong und van der Linde¹⁶). 50 g japanischen Agar in 5 Liter 0,1 n Natriumnitrat bringen. 1 Tag stehen lassen; dann abfiltrieren und auspressen. Dieses sechsmal wiederholen. Darauf wiederholte Male mit je 3 Liter Wasser 1 Stunde lang stehen lassen, dann waschen mit Alkohol, ausquetschen, auf Glasplatten ausbreiten und an der Luft trocknen.

3. Amylum solubile (Merck). Nach Lösen in kochendem Wasser, $\frac{1}{4}$ Stunde lang durchkochen und filtrieren, ohne weitere Reinigung verwendet.

4. Ovalbumin. Eine 5proz. Lösung von Ovalbumin (Kahlbaum) wurde in einem Dialysator nach Pauli elektrodialysiert, bis die Stromstärke nicht mehr abnahm. An der Kathodenseite verwendeten wir eine Pergamentmembran, an der Anodenseite eine Kollodiummembran, präpariert mit Ovalbumin nach Ettisch und Ewig¹⁷). Der Aschengehalt war kleiner als 0,5 Proz.

5. Gelatine. Wir verwendeten zwei Sorten

¹⁵) H. G. Bungenberg de Jong und P. van der Linde, Biochem. Z. **262**, 162 (1933).

¹⁶) H. G. Bungenberg de Jong, und P. van der Linde, Biochem. Z. **262**, 395 (1933).

¹⁷) G. Ettisch und W. Ewig, Biochem. Z. **195**, 175 (1928).

prima Handelsgelatine, die durch Elektrodialyse eines 5proz. Gels gereinigt wurden. Der Aschengehalt betrug 0,2 Proz.

Die Konzentration aller verwendeten Lösungen wurde bestimmt durch Eindampfen der Lösung und Trocknen des Rückstandes bei 110°, bis das Gewicht nicht mehr abnahm.

In den von uns untersuchten Konzentrationen (höchstens 5,2 Proz.) ändert sich die D.K. pro-

portional mit der Konzentration. Stets ist die D.K. innerhalb des Versuchsfehlers auszudrücken durch die Formel

$$\epsilon = 1 - \alpha c, \quad (1)$$

worin c die Konzentration bedeutet, ausgedrückt in Gramm Trockensubstanz auf 100 ccm Lösung, und α eine Konstante ist, die von der Temperatur und dem untersuchten Stoff abhängt. Tabelle I gibt hiervon einige Beispiele.

Tabelle I. Die D.K. als Funktion der Konzentration.

Lösung	c (Proz.)	Temperatur	D.K. gemess.	D.K. berechn. nach (1)	α
Natriumarabinat	1,75	23,6	0,990	0,990	0,005 ₇
	3,5	23,2	0,980	0,980	
	0,82	43	0,996	0,996	0,004 ₅
	1,6	43	0,992 ₅	0,993	
	1,64	43	0,994	0,992 ₅	
	3,28	43	0,985 ₅	0,985 ₅	
	1,75	48,8	0,996	0,996	0,002 ₃
	3,5	48,9	0,992	0,992	
Natriumagar	0,85	24,1	0,993	0,992	0,009 ₅
	1,7	26,1	0,984	0,984	
	1,9	21,0	0,982	0,982	
Amylum solubile	1,0	43,7	0,994	0,994 ₅	0,005 ₅
	2,0	43,7	0,988	0,989	
	3,0	43,7	0,984	0,983 ₅	
Ovalbumin	1,32	21,2	0,985	0,986	0,010 ₅
	1,88	21,4	0,980 ₅	0,980 ₅	
	2,64	21,3	0,971	0,972 ₅	
	3,12	20,5	0,969	0,967	
Gelatine	0,98	44	0,999	0,999	0,001 ₃
	1,97	44	0,997	0,997 ₅	
	2,86	44	0,995 ₅	0,996	
	3,94	44	0,995	0,995	

Mit Hilfe von Formel (1) haben wir nun für alle untersuchten Stoffe die D.K. einer 2,0proz. Lösung bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Diese Werte sind in Tabelle II vereinigt. In der zweiten Spalte dieser Tabelle ist auch die Volumenfraktion δ der 2proz. Lösungen angegeben. Wenn man annimmt, daß alles Wasser, das in der Lösung vorhanden ist, die normale Dichte hat, kann man die Volumenkonzentration leicht nach Formel (2) berechnen:

$$\delta = \frac{c}{100 - (d_{\text{Lösung}} - d_{\text{Wasser}})} \cdot 18) \quad (2)$$

¹⁸⁾ In dieser Formel ist die Kontraktion, die beim Lösen des untersuchten Stoffes auftritt, nicht berücksichtigt. Bei Ovalbumin beträgt diese Kontraktion ungefähr 0,1 ccm für 1 ccm gelösten Stoff. Gayda, Biochem. Z. 39, 905 (1912). Auf S. 267 wird der Einfluß dieser Kontraktion näher besprochen.

In der letzten Spalte von Tabelle II steht die D.K., die man nach der Formel (7), vgl. S. 267, berechnet.

Wir sehen, daß bei Agar, Gummiarabikum und Gelatine die D.K. mit steigender Temperatur zunimmt. Bei Amylum solubile und Ovalbumin ändert sich die D.K. innerhalb des Versuchsfehlers nicht mit der Temperatur.

Der Übergang von Sol in Gel rief weder bei Gelatine von verschiedenem p_H noch bei Agar eine Änderung der D.K. hervor. Dies wurde festgestellt durch Ausführung einer Messung bei Zimmertemperatur, einige Minuten nachdem das warme Sol in die Küvette gegossen war, und durch eine weitere Messung einige Stunden später. Bei der ersten Messung war das Temperaturgleichgewicht bereits völlig erreicht, das Sol war aber noch völlig flüssig; bei der zweiten Messung war es zu einem steifen Gel geworden.

Tabelle II. Die D.K. von 2proz. Lösungen bei verschiedenen Temperaturen.

Lösung	δ	Temp.	D.K.	D.K. berechn. nach (7)
Natriumarabinat	0,012	23,6	0,988 ₅	0,983
		43	0,991	0,983
		48,8	0,995	0,983
Natriumagar	0,012	24,0	0,981	0,983
		43,6	0,989	0,983
		48,8	0,988	0,983
Amylum solubile	0,011	23,9	0,989	0,984 ₅
		43,7	0,989	0,984 ₅
		48,8	0,990	0,984 ₅
Ovalbumin	0,0138	21,1	0,979	0,980 ₅
		48,6	0,979	0,980 ₅
Gelatine	0,0135	21,0	0,987 ₅	0,981
		23,3	0,989	0,981
		26,0	0,991	0,981
		44,0	0,997 ₅	0,981
		48,8	0,999 ₅	0,981

Veränderung des p_H hatte bei Ovalbumin keinen, bei Gelatine nur einen geringen Einfluß auf die D.K. (vgl. Tabelle IV).

Luteokobaltchlorid, zugesetzt in Konzentrationen, die das ζ -Potential stark reduzieren, hatte

Tabelle III. Übergang von Sol in Gel.

Lösung		Minuten nach d. Einfüllen	Temp.	DK. ¹⁹⁾
Natriumagar 1,9 Proz.	Sol	5	21,0	0,982
	Gel	65	21,0	0,982
1,9proz. Gelatine + 8 Millimol HCl/L.	Sol	5	21,5	0,987
	Gel	205	21,5	0,988
1,9proz. Gelatine (isoelektrisch)	Sol	10	21,5	0,988 ₅
	Gel	90	21,5	0,988
1,9proz. Gelatine + 8 Millim. NaOH/L.	Sol	5	20,0	0,990
	Gel	120	20,5	0,987
	Gel	330	21,5	0,988

keinen meßbaren Einfluß auf die D.K. von Natriumarabinat und von Amylum solubile (vgl. Tabelle V).

Die Zufügung von 1 oder 2 Proz. Tannin senkte die D.K. etwas stärker, als aus der D.K. von Tanninlösung selbst zu erwarten war.

Auch die Komplexkoazervation von Gelatine und Natriumarabinat ging mit einer sehr kleinen Erniedrigung der D.K. gepaart.

In der 5. Spalte von Tabelle VI findet man als „D.K. additiv“ die D.K. von Wasser, ver-

Tabelle IV. Einfluß des p_H auf die D.K.

Lösung	p_H	Temp.	D.K.
1,88proz. Ovalbumin + 8 Millimol HCl/L.	3,65	21,0	0,979
1,88proz. Ovalbumin (isoelektrisch)	4,75	21,4	0,980 ₅
1,88proz. Ovalbumin + 8 Millimol NaOH/L.	8,5	21,0	0,980 ₅
1,97proz. Gelatine + 8 Millimol HCl/L.	3,9	44,0	0,996 ₅
1,97proz. Gelatine + 4 Millimol HCl/L.	4,2	43,8	0,997 ₅
1,97proz. Gelatine (isoelektrisch)	5,0	44,0	0,997 ₅
1,97proz. Gelatine + 2 Millimol NaOH/L.	5,4	43,6	0,998
1,97proz. Gelatine + 4 Millimol NaOH/L.	6,4	43,7	0,999
1,97proz. Gelatine + 8 Millimol NaOH/L.	—	44,0	0,999

Tabelle V. Einfluß des ζ -Potentials auf die D.K.

Lösung	Temperatur	D.K.
Luteokobaltchlorid 1,25 Milliaequ./L.	43,7	1,000
Luteokobaltchlorid 5 Milliaequ./L.	43,7	1,000
Luteokobaltchlorid 10 Milliaequ./L.	43,7	1,003
0,8proz. Natriumarabinat	43,7	0,996
0,8proz. Natriumarabinat + 2,5 Milliaequ./L. Luteokobaltchlorid	43,7	0,997 ₅
0,8proz. Natriumarabinat + 5 Milliaequ./L. Luteokobaltchlorid	43,7	0,997
1,6proz. Natriumarabinat	43,7	0,993 ₅
1,6proz. Natriumarabinat + 2,5 Milliaequ./L. Luteokobaltchlorid	43,7	0,994
1,6proz. Natriumarabinat + 5 Milliaequ./L. Luteokobaltchlorid	43,7	0,994 ₅
2,0 Proz. Amylum solubile	43,7	0,988
2,0 Proz. Amylum solubile + 1,25 Milliaequ./L. Luteokobaltchlorid	43,7	0,988 ₅
2,0 Proz. Amylum solubile + 5 Milliaequ./L. Luteokobaltchlorid	43,7	0,988 ₅

¹⁹⁾ Weil durch die lange Dauer der Bestimmungen die Korrektur für die Änderung der Wellenlänge nicht

so genau bestimmt werden konnte, können die D.K.-Werte etwas weniger genau sein.

Tabelle VI. Einfluß der Hydratation auf die D.K.

Lösung	Äußeres Aussehen	Temp.	D.K.	D.K. additiv	D.K. additiv-D.K. gemess.
1 Proz. Tannin		43,5	0,995		
2 Proz. Tannin		43,5	0,989		
1,6 Proz. Natriumarabinat		43,5	0,993		
1,6 Proz. Natriumarab. + 1 Proz. Tannin		43,5	0,987 ₅	0,987 ₅	± 0,000
1,6 Proz. Natriumarab. + 2 Proz. Tannin		43,5	0,982	0,982	± 0,000
1,84 Proz. Natriumagar		43,5	0,990		
1,84 Proz. Natriumagar + 1 Proz. Tannin		43,5	0,982 ₅	0,984 ₅	+ 0,002
1,84 Proz. Natriumagar + 2 Proz. Tannin		43,5	0,975	0,979	+ 0,004
1,5 Proz. Amylum solubile		43,5	0,991		
1,5 Proz. Amyl. solub. + 1 Proz. Tannin		43,5	0,985	0,985 ₅	+ 0,000 ₅
1,5 Proz. Amyl. solub. + 2 Proz. Tannin	ausgeflockt	43,5	0,976 ₅	0,980	+ 0,003 ₅
A = 1,64 Proz. Natriumarabinat + 1,75 Millimol/L. HCl; p _H = 4		43,0	0,992 ₅		
B = 1,94 Proz. Gelatine + 8 Millimol/L. HCl; p _H = 4		43,0	0,996 ₅		
16,7 Proz. A + 83,3 Proz. B	trübe	43,0	0,996	0,995 ₅	- 0,000 ₅
25 Proz. A + 75 Proz. B	koazerviert	43,0	0,992 ₅	0,995 ₅	+ 0,003
50 Proz. A + 50 Proz. B	koazerviert ²⁰⁾	43,0	0,993 ₅	0,994 ₅	+ 0,001
75 Proz. A + 25 Proz. B	leicht trübe	43,0	0,991 ₅	0,993 ₅	+ 0,002
80 Proz. A + 20 Proz. B	fast klar	43,0	0,991 ₅	0,993 ₅	+ 0,002

mindert um die Summe der Erniedrigungen, die von jedem der Bestandteile des Gemisches zustande gebracht werden. In der 6. Spalte findet man den Unterschied zwischen der auf diese Weise berechneten und der gemessenen D.K.

Weil ja durch Zusatz von Tannin und durch die Komplexkoazervation die Hydratation erniedrigt wird, kann man aus dieser Tabelle nur die Schlußfolgerung ziehen, daß die D.K. durch die Hydratation wahrscheinlich etwas erhöht, aber sicher nicht erniedrigt wird.

VI. Erklärung der Messungen.

Zur Einleitung wollen wir uns mit den Resultaten von anderen Untersuchern auf diesem Gebiete befassen. Bezüglich einer ausführlicheren Untersuchung über die D.K. von kolloiden Systemen im allgemeinen vgl. den zusammenfassenden Artikel von E. Heymann²¹⁾.

Fürth²²⁾ fand bei einer Wellenlänge von 76 cm, daß die D.K. von Gelatine und Albuminolen bedeutend niedriger war als die von Wasser. Seine Messungen sind aber noch mit primitiven Mitteln und ohne viel Sorgfalt ausgeführt worden, so daß wir den Ergebnissen, soweit sie Lösungen mit größerer Leitfähigkeit betreffen, keinen allzu großen Wert beilegen dürfen.

Kistler²³⁾ arbeitete bei 32,7 cm und fand bei einem Gelatinesol eine D.K. etwas niedriger als die von Wasser, während Sol und Gel dieselbe D.K. hatten. (Für ein 1,1proz. Sol war die D.K. 0,980.) Es ist nicht unwahrscheinlich, in Anbetracht seiner Messungen an Kaliumsulfat, daß die wirkliche D.K. seiner Gelatine noch etwas näher bei der von Wasser gelegen hat.

Marinesco²⁴⁾ untersuchte bei einer Wellenlänge von ungefähr 2 m eine große Zahl lyophiler Kolloide und fand bei allen eine starke Abnahme der D.K. Es besteht aber keine genügende Gewähr, daß die Größen, die er gemessen hat, wirkliche D.K.-Werte sind. Seine Methodik ist wenig genau beschrieben. Eich- oder Kontrollbestimmungen werden nicht erwähnt und vor allem in älteren Veröffentlichungen²⁵⁾, wo er mehr auf die Methodik eingeht, ist nicht schwer zu erkennen, daß er jedenfalls nicht genügend dem Einfluß einer Dämpfung, infolge der Leitfähigkeit seiner Lösungen, auf die Wellenlänge des Senders Rechnung getragen hat. Hierdurch können große Fehler entstanden sein.

Errera²⁶⁾ hat u. a. bei 2 m Wellenlänge die D.K. einer Anzahl isoelektrischer Eiweißstoffe gemessen. Er findet D.K.-Werte, die sich recht gut an die Werte anschließen, die wir bei 85,7 cm

²⁰⁾ Das Koazervat fiel während der Messung merklich aus.

²¹⁾ E. Heymann, Kolloid-Z. 66, 229, 358 (1934).

²²⁾ R. Fürth, Ann. Physik (4) 70, 63 (1923).

²³⁾ S. S. Kistler, J. physic. Chem. 35, 815 (1931).

²⁴⁾ N. Marinesco, Kolloid-Z. 58, 285 (1932).

²⁵⁾ Z. B. N. Marinesco, J. chim. physique 28, 511 (1931).

²⁶⁾ J. Errera, J. chim. physique 29, 577 (1932).

finden. Weil er ausschließlich mit scharf dialysierten isoelektrischen Solen arbeitete, ist die Fehlerwahrscheinlichkeit infolge der Leitfähigkeit der Lösungen gering. Durch Kontrollbestimmungen mit Salzlösungen überzeugte er sich davon, daß die geringe Leitfähigkeit seiner Sole keinen Einfluß auf die Einstellung hatte.

Ferguson, Malone und Case²⁷⁾ haben bei 3,5 m den Einfluß des p_H auf die D.K. von Gelatinesolen untersucht. Sie finden für das isoelektrische Sol eine kleine Erniedrigung der D.K., für nichtisoelektrische Sole viel größere Erniedrigungen. Aber aus ihren Messungen an Kaliumchlorid und Kupfersulfat geht hervor, daß sie nicht imstande gewesen sind, den Einfluß der Leitfähigkeit hinreichend auszuschalten.

Bezüglich der Ergebnisse von verschiedenen Untersuchern bei größeren Wellenlängen verweisen wir auf den Artikel von Denekamp und Kruyt²⁸⁾, während bei Errera²⁹⁾ vollständige Dispersionskurven zwischen 2 m und 17000 m zu finden sind. Die von ihm untersuchten Eiweißstoffe haben bei kurzer Wellenlänge eine konstante D.K., die in einem Gebiet zwischen 2 m und 100 m zunimmt, um bei ungefähr 4000 m wieder konstant zu werden oder ein Maximum zu erreichen (vgl. Fig. 7).

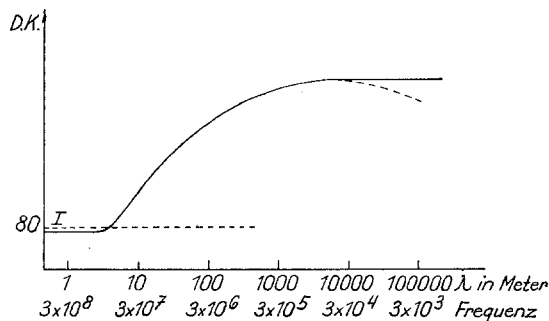


Fig. 7.

D.K. von Eiweißsolen als Funktion der Frequenz.

Was die kurzen Wellenlängen betrifft, so können wir folgern, daß bei keiner einzigen Untersuchung, die einer Kritik standhalten kann, Erniedrigungen der D.K. gefunden werden, die größer sind, als wir selbst gemessen haben. (Nur Kistler hat bei Gelatine bei noch viel kürzerer Wellenlänge einen etwas größeren Effekt festgestellt.)

Um dieses Ergebnis auslegen zu können, fragen wir uns, wie man die D.K. von Mischungen wird berechnen müssen³⁰⁾.

²⁷⁾ A. L. Ferguson, J. G. Malone und L. O. Case, *J. Chem. Phys.* **1**, 842 (1933); **2**, 94 (1934).

²⁸⁾ P. J. Denekamp und H. R. Kruyt, loc. cit.

²⁹⁾ J. Errera, loc. cit.

Soweit man früher aus den D.K.-Werten von Kolloiden quantitative Schlüsse gezogen hat³¹⁾, wurde meistens von der Formel von Clausius-Mosotti ausgegangen:

$$P_m = P_0(1-f) + P_1 \cdot f. \quad (3)$$

P bedeutet die Polarisation pro Gramm. $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$; ϵ ist die D.K., d die Dichte, f die Gewichtskonzentration des gelösten Stoffes, $1-f$ die des Lösungsmittels. Der Index m gilt für die Mischung, 0 für das Lösungsmittel, 1 für den gelösten Stoff.

Diese Formel ist aber abgeleitet für den verdünnten Gaszustand. Sie gilt auch noch wohl ungefähr für molekular-disperse verdünnte Lösungen eines Dipolstoffes in einer dipolfreien Flüssigkeit. Sie gilt aber sicher nicht mehr, wenn die Moleküle des Lösungsmittels selbst ein Dipolmoment haben. In diesen Flüssigkeiten darf man nämlich die Stärke des inneren Feldes nicht mehr in Annäherung gleichsetzen zu

$$\underline{F} + \underline{E} + \frac{4\pi}{3} \underline{P} = \frac{\epsilon + 2}{3} \underline{E}. \quad (4)$$

Die Überlegungen, die zu dem Faktor $\frac{4\pi}{3}$ führten, gelten in diesem Falle nicht mehr³²⁾.

Überdies steckt in der Ableitung von Formel (3) die Voraussetzung, daß jedes Molekül sich in demselben Felde befindet (nämlich in dem inneren Felde des Gemisches). Bei kolloiden Dispersionen wird dies auch nicht mehr der Fall sein, so daß wir mit der Umformung des Feldes durch die in die Flüssigkeit gebrachten Teilchen Rechnung halten müssen.

Es besteht somit aller Grund, für die von uns untersuchten Systeme Formel (3) nicht anzuwenden, sondern nach einer Formel zu suchen, die für einen aus heterogenen Bestandteilen zusammengesetzten Körper gültig ist.

O. Wiener³³⁾ hat hierfür eine Theorie entwickelt und nachgewiesen, daß man verschiedene Formeln verwenden muß, je nach der Form der Teilchen, aus denen der Körper aufgebaut ist. Für kugelförmige Teilchen mit einer D.K. von ϵ_1 ,

³⁰⁾ Vgl. J. Th. G. Overbeek, *Natuurwetenschappelijk tijdschrift* **18**, 55 (1936).

³¹⁾ N. Marinesco, loc. cit.; J. Errera, loc. cit.; P. J. Denekamp, *Diss.* (Utrecht 1933).

³²⁾ Vgl. hier über P. Debye und H. Sack, *Handbuch der Radiologie* Bd. VI/2, 69f.; W. Kuhn, *Z. physik. Chem., Abt. A* **175**, 1 (1935); J. Wyman jr., *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 1482 (1936); L. Onsager, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).

³³⁾ O. Wiener, *Abh. Sächs. Ges. (Math.-Phys. Kl.)* **32**, 507 (1912).

die eingebettet sind in ein Medium mit der D.K. ϵ_0 , gilt die Formel:

$$\frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 + 2\epsilon_0} \delta = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \quad (5)$$

Hierin ist ϵ die D.K. des Gemisches und δ die Volumenfraktion, die von den Kugeln eingenommen wird.

Für kleine δ und $\epsilon_1 \ll \epsilon_0$ geht diese Formel über in

$$\epsilon = \epsilon_0 \left(1 - \frac{3}{2} \delta \right) \quad (6)$$

A. Piekara³⁴⁾ hat diese Formel an verschiedenen Emulsionen geprüft. Er findet kleine Abweichungen, die er glaubt der Ladung der Teilchen zuschreiben zu können.

Bruggeman³⁵⁾ gibt eine ausführliche Theorie über die D.K. von Mischungen. Eine seiner Schlußfolgerungen ist, daß für kugelförmige Teilchen und kleine Konzentrationen Formel (5) als richtig angesehen werden muß.

Wir wollen jetzt auch unsere Ergebnisse mit Formel (5) vergleichen. Für ϵ_1 haben wir stets den Wert 4 (Wasser = 80) angenommen. Solange ϵ_1 aber viel kleiner als ϵ_0 ist, ist der Einfluß von ϵ_1 auf die D.K. des Gemisches nur sehr klein³⁶⁾.

Die berechnete D.K. haben wir schließlich stets wieder in der D.K. von Wasser als Einheit ausgedrückt. In der letzten Spalte von Tabelle II findet man die D.K. berechnet nach Formel (5), die für kleine δ und für $\epsilon_1 \approx 4$ hinreichend angenähert wird durch

$$\epsilon = 1 - 1,4 \delta \quad (7)$$

Aus Tabelle I ergibt sich bereits, daß die Erniedrigung der D.K. proportional der Gewichtskonzentration ist. Da nun Gewichtskonzentration und Volumenkonzentration zueinander proportional sind, ist hiermit einer Schlußfolgerung aus Formel (7) genügt.

³⁴⁾ A. Piekara, Kolloid-Z. 58, 283; 59, 12 (1932).

³⁵⁾ D. A. G. Bruggeman, Ann. Physik (5) 24, 636 (1935).

³⁶⁾ J. Errera, J. chim. physique 29, 577 (1932) fand für verschiedene Eiweißstoffe im trockenen Zustand D.K.-Werte zwischen 4 und 5.

³⁷⁾ Wir können uns hier auch Rechenschaft geben von der Kontraktion [vgl. Anmerkung bei Formel (2)] auf die D.K. Die Volumkonzentration wird etwas größer sein, als wir nach (2) berechnet haben. Hierdurch wird ϵ etwas niedriger werden. Demgegenüber steht, daß jetzt die mittlere Dichte des Wassers höher als normal ist, wodurch ϵ wieder etwas erhöht wird. Nimmt man an, daß die D.K. des Wassers proportional der Dichte ist, so wird eine Volumenkonzentration, die 1,1mal so groß ist wie δ , berechnet nach (2), Formel (7) übergangen lassen in

$\epsilon = (1 + 0,1 \delta) (1 - 1,4 \times 1,1 \times \delta) = 1 - 1,44 \delta$. (7a)
Der Unterschied gegenüber (7) fällt noch in die Versuchsfehler.

Weiter sehen wir in Tabelle II, daß in einer Anzahl Fälle die berechnete und die gemessene D.K. sehr nahe beieinander liegen und daß in allen anderen Fällen eine Erhöhung der D.K. über die berechneten Werte festzustellen ist.

Wo ein Unterschied zwischen den D.K.-Werten, die bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden, vorhanden ist, liegt stets der Wert für hohe Temperatur über dem für niedrige.

Abgesehen von einer Ausnahme (Amylum) geht eine Abweichung der D.K. von dem berechneten Wert mit einem Unterschied in D.K. bei hoher und niedriger Temperatur gepaart.

Eine Zunahme der D.K. mit steigender Temperatur ist nur zu verstehen, wenn man annimmt, daß wir in einem Dispersionsgebiet gemessen haben und daß die Messung bei höherer Temperatur mit einer Messung bei niedrigerer Frequenz zu vergleichen ist.

Denn bei höherer Temperatur ist die Viskosität geringer und die Brown'sche Bewegung lebhafter. Hierdurch kann der Stoff seinen Gleichgewichtszustand im elektrischen Felde in kürzerer Zeit erreichen und das Dispersionsgebiet wird nach einer kürzeren Wellenlänge hin verschoben.

Die Methode, Dispersionen durch Variation nicht der Frequenz, sondern der Temperatur zu untersuchen, ist auch für homogene Systeme viel angewendet worden³⁸⁾.

Aus unseren Messungen ergibt sich somit, daß Natriumarabinit, Natriumagar und Gelatine alle Dispersion der D.K. zeigen. Bei Ovalbumin haben wir keine Dispersion gefunden, aber aus den Messungen von Errera wissen wir, daß bei niedriger Frequenz tatsächlich Dispersion festzustellen ist. Von Amylum solubile ist bislang keine Dispersion festgestellt worden.

Was genau die Bedeutung dieser Erhöhung der D.K. bei niederen Frequenzen ist, ist bei der Wellenlänge, bei der wir gearbeitet haben, schwer herauszubringen, weil die Wirkung dort noch sehr klein ist. Wir verweisen hierfür auf die Messungen von Denekamp und Kruyt, während in dem Laboratorium in Utrecht noch eine ausführliche Untersuchung der D.K. hydrophiler Kolloide im Gange ist.

Bei hoher Frequenz haben wir niemals³⁹⁾ feststellen können, daß die D.K. niedriger war,

³⁸⁾ Bezüglich Theorie und Literatur über Dispersion in flüssigen Systemen vgl. P. Debye und H. Sack, loc. cit. S. 148ff.

³⁹⁾ Die Unterschiede bei Ovalbumin (D.K. gemessen 0,979 und D.K. berechnet 0,980₅) und bei Agar bei 24° (D.K. gemessen 0,981 und D.K. berechnet 0,983) fallen noch gerade innerhalb des Versuchsfehlers.

als aus Formel (7) folgen würde. Bei einigen der untersuchten Stoffe (Natriumarabinat, Natriumagar und Gelatine) befanden wir uns aber noch in dem Dispersionsgebiet, so daß nicht mit Sicherheit zu sagen ist, daß bei noch kürzerer Wellenlänge oder bei noch niedrigerer Temperatur die D.K. nicht doch noch unter den durch Formel (7) angegebenen Wert sinken wird.

Dennoch bestehen zwei Gründe, die dagegen sprechen, daß eine Erniedrigung der D.K. infolge von Hydratation bestehen soll:

1. Bei Ovalbumin ist die D.K. nicht abhängig von der Temperatur. Hier haben wir somit wohl in dem Gebiet I (Fig. 7) gemessen und hier stimmen berechnete und gemessene D.K.-Werte innerhalb des Versuchsfehlers.

2. Weder die Dehydratation, verursacht durch Zufügen von Tannin, noch die, welche durch Komplexkoazervation verursacht wird, geben Anlaß zu einem Steigen der D.K.

Wir glauben, aus diesen Gründen daher auch wohl annehmen zu dürfen, daß die Hydratation der lyophilen Kolloide zu einer Erniedrigung der D.K. keinen Anlaß gibt.

Wenn wir die Genauigkeit unserer Bestimmungen und Berechnungen in Rechnung setzen, können wir sagen, daß die Menge Wasser, die durch 1 g kolloiden Stoff dielektrisch gesättigt wird, höchstens 0,1 g betragen kann.

Bei Agar wird dann die Messung bei niedriger Temperatur gerade in Gebiet I fallen. Bei Gelatine und Natriumarabinat befinden wir uns auch bei der niedrigsten Temperatur, bei der gemessen wurde, noch im Dispersionsgebiet.

Warum bei Amylum solubile die D.K. merklich höher ist als aus den Berechnungen folgt, während von Dispersion so gut wie nichts zu merken ist, wollen wir dahingestellt sein lassen. Möglicherweise kann hier Formel (5) nicht angewendet werden, weil die Teilchen nicht kugelförmig sind oder selbst eine hohe D.K. besitzen.

Die Tatsache, daß die Wasserbindung durch Hydratation keine Erniedrigung der D.K. mit sich bringt, wollen wir noch mit dem folgenden in Zusammenhang bringen.

Nach der Theorie von Debye und Langevin über die Abhängigkeit der D.K. von der Feldstärke würde in einem Feld von 100000 Volt/cm die D.K. von Wasser um 13,9 Proz. gesenkt sein müssen.

Malsch⁴⁰⁾ hat nun versucht, diese Erniedrigung zu messen. Er fand aber, daß die D.K. bei 100000 Volt/cm nur um 0,11 Proz. gesenkt war.

Das Wasser ist also dielektrisch viel weniger leicht zu sättigen, als aus der einfachen Theorie folgen würde. Dies kann darauf hinweisen, daß auch in normalem Wasser die Dipole durch ihre Umgebung bereits ziemlich stark fixiert sind, so daß eine äußere Kraft, die sie noch etwas kräftiger festhält, relativ nicht einen so großen Einfluß mehr hat.

Hiermit kommt überein, daß in den neueren Messungen die von Sack⁴¹⁾ berechnete Erniedrigung der D.K. von Elektrolytlösungen nicht gefunden worden ist.

Als wichtigste Folgerungen aus dieser Untersuchung wollen wir am Schluß folgende nennen:

1. Alle Andeutungen, die man bisher dafür hatte, daß eine Hydratation eine Erniedrigung der D.K. von hydrophilen Kolloiden verursachen sollte, beruhen auf fehlerhaften Messungen oder falscher Auslegung.

2. Auch in der vorliegenden Untersuchung wurde kein Anhalt dafür gefunden, daß ein derartiger Effekt besteht. In keinem Falle haben wir eine Erniedrigung der D.K. gefunden, die mit dem vollständigen Fixieren von mehr als 0,1 g Wasser für 1 g Kolloid übereinstimmt.

3. Alle hydrophilen Kolloide zeigen Dispersion der D.K. Es ist der Mühe wert, diese Erscheinung bei den niederen Frequenzen, wo sie mehr ausgesprochen sein muß, näher zu untersuchen.

Zusammenfassung.

1. Bei einer Wellenlänge von 0,857 m wurden mit einer Resonanzmethode Messungen der D.K. an einer Anzahl lyophiler Kolloide ausgeführt. Besondere Sorgfalt wurde auf die Berücksichtigung der Leitfähigkeit der Sole verwendet. Die erreichte Genauigkeit betrug 0,1—0,2 Proz. der D.K.

2. In allen untersuchten Fällen war die D.K. niedriger als die von Wasser. Die Erniedrigung war proportional der Konzentration des Kolloides.

3. Berechnet man die D.K. nach einer einfachen Mischungsregel, beruhend auf der Theorie von Wiener, so scheinen dann alle D.K.-Werte höher zu sein als der berechnete Wert.

4. Der Einfluß der Temperatur auf die D.K. wurde über das Bereich 20—49° hin untersucht. Es zeigte sich, daß gewisse Kolloide in dem untersuchten Gebiet Dispersion der D.K. zeigen (Agar, Gelatine, Gummiarabikum).

5. Auch wurde der Einfluß von Gelbildung,

⁴⁰⁾ J. Malsch, Physik. Z. 30, 837 (1929).

⁴¹⁾ H. Sack, Physik. Z. 28, 199 (1927).

p_H , Zusatz von Salzen und Tannin und der Einfluß von Komplexkoazervation auf die D.K. geprüft.

6. Die allgemeine Schlußfolgerung ist, daß keine Erniedrigung der D.K. infolge von Hydratation festzustellen ist.

Die vorliegende Untersuchung wurde in dem Laboratorium für physikalische Chemie der Universität in Gent ausgeführt. Wir sind dem Nationaal Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek dankbar, daß er uns die Möglichkeit gegeben hat, die kostspielige Apparatur anzuschaffen.

Über Kapillarsysteme, XIX/5.

Die Durchlässigkeit kanal-, gerüst- und netzartiger Kapillarsysteme für Gase.

(Experimenteller Teil.)

Von *Erich Manegold*.

(Eingegangen am 4. August 1937.)

(Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden.)

In der vorhergehenden Mitteilung wurden die theoretischen Voraussetzungen zur Entwicklung der verschiedenen Durchlässigkeitsbegriffe dargestellt und für die Schichtenströmung der Flüssigkeiten und Gase, für die Molekularströmung und die Effusion der Gase bestimmte Durchlässigkeitsgrößen definiert, die für die innere Hohlraumstruktur der Kapillarsysteme charakteristisch sind. Diesem theoretischen Teil folgt jetzt die experimentelle Ergänzung, die sich im wesentlichen nur mit der Schichtenströmung befaßt, da die beiden anderen Strömungsarten relativ wenig oder gar nicht an Kapillarsystemen untersucht wurden.

Bei der Auswahl der hier zu besprechenden Experimentalarbeiten mußten alle diejenigen von vornherein ausscheiden, bei denen die angegebenen Versuchsdaten nicht zur Berechnung der „spezifischen Gasdurchlässigkeit“ ausreichten. Dadurch verringert sich die Zahl der zu behandelnden Arbeiten beträchtlich. Von den übrigbleibenden scheidet für spätere Strukturberechnungen diejenigen aus, bei denen das Hohlraumvolumen pro ccm des Aggregates nicht angegeben wurde oder nicht berechenbar ist. In dieser Arbeit werden sie jedoch berücksichtigt, da die Kenntnis der „spezifischen Durchlässigkeit“ allein uns schon eine größenordnungsmäßige Einreihung der Kapillarsysteme nach abnehmender Kapillarweite gestattet.

Wenn hier auch Arbeiten berücksichtigt werden, die sich mit der Durchlässigkeit von Flüssigkeiten beschäftigen, so geschieht das im allgemeinen nur zu Vergleichszwecken und zur Prüfung der Theorie. Eine umfangreiche — aber keineswegs erschöpfende — Übersicht über die „Spezifische Durchlässigkeit“ verschiedener Kapillarsysteme für Flüssigkeiten (insbesondere

Wasser und wässrige Lösungen) findet sich an anderen Stellen¹⁾.

1. Die Gasdurchlässigkeit von Zellulose- und Zelluloseestermembranen.

Wir behandeln hier die Untersuchungen von F. T. Carson²⁾ über die Luftdurchlässigkeit von Papiermembranen und die entsprechenden Messungen von Manegold und Solf³⁾ an Papier-, Cellophan- und Nitrozellulosemembranen und an dem Schwebstoff- und Kohle-Filter einer Gasmaske.

a) F. T. Carson.

Das von Carson benutzte Darcymeter stellt eine komplizierte Neukonstruktion dar, mit der sich die Luftdurchlässigkeit von Membranen sehr genau bestimmen läßt. Es mißt die Stärke des Luftstroms mit Hilfe geeichter Kapillarströmungsmesser.

Die untersuchten Papiermembranen sind leider nur durch ihre Gasdurchlässigkeit und ihre Membrandicke charakterisiert. Strukturberechnungen können nicht ausgeführt werden, da die Größe des Hohlraumvolumens nicht gemessen wurde (Tabelle I).

¹⁾ Manegold, Hofmann und Solf, *Kolloid-Z.* **56**, 267 (1931); **57**, 23 (1931); Manegold und Hofmann, *Biochem. Z.* **243**, 51 (1931); Manegold, *Kolloid-Z.* **78**, 129 (1937).

²⁾ F. T. Carson, *Bur. Standards J. Res.* **12**, 567, 587 (1934). „A sensitive Instrument for Measuring the Airpermeability of Paper and other Sheet-Materials. Effekt of experimental Conditions on the Measurement of Airpermeability of Paper.“

³⁾ E. Manegold und K. Solf, *Papierfabrikant* **1937**, Heft 34, 321.