

schwächung der Aggregationskräfte wirken. Allerdings wird dieser Effekt durch die erhöhte Inaktivierung der Gegenionen herabgemindert werden.

Die Natur der aggregierenden Kräfte ist noch weiteren Studiums bedürftig. Neben dipolischen Gruppen kommen für solche Fälle nach der Auffassung von B. Eistert und E. Valkó²⁶⁾ auch koordinative Bindung durch ein gemeinsames Elektronenpaar zwischen einem koordinativ ungesättigten Rezeptor-Atom und einem die Bindungselektronen abgebenden Donator-Atom in Betracht. Das geläufigste Beispiel dafür stellen „Wasserstoffbrücken“ dar, für deren Ausbildung z. B. N-Atome der Farbbionen verfügbar wären.

Auch die sehr interessanten Beobachtungen von Wo. Ostwald und R. Walter²⁷⁾ über die Löslichkeit von Farbsäuren und Farbsalzen insbesondere des Benzopurpurins in ihrer Abhängigkeit vom Bodenkörper bei wechselndem Zusatz von Lauge (mit und ohne Zugabe von KCl) scheinen uns durch ergänzende Messungen im Sinne unserer Erfahrungen einer elektrochemischen konstitutiven Analyse sehr wohl zugänglich.

Schließlich wäre noch hervorzuheben, daß durch unsere Beobachtungen auch die bisher ausstehende konstitutive Grundlage der Hypsochromie von Kongorot in höherem Alkaligehalt geboten wird.

Einer Übertragung unserer Ergebnisse auf die ganze Klasse von Farbstoffen verwandten Baues dürften keine grundsätzlichen Bedenken ent-

²⁷⁾ Wo. Ostwald und R. Walter, Kolloid-Z. 76, 291; 77, 54 (1936).

gegenstehen. Hier sind wertvolle Erweiterungen unserer Erkenntnisse durch eine Ausdehnung der Beobachtungen auf aus solchen Verbindungen passend gewählte „Molekülmodelle“ zu erwarten.

Zusammenfassung.

1. Erstmalige potentiometrische Bestimmung der H⁺-Aktivitäten (Glaselektrode) und Ableitung der Aktivitäts- und Leitfähigkeitskoeffizienten des Gegenions an einem hochgereinigten negativen Hydrophoben, dem Kongoblausol und dessen Verdünnungen. Es fand sich die für polyvalente Kolloidelektrolyte (hydrophile und hydrophobe) anscheinend charakteristische zuerst am Al-oxydol (Pauli-Valkó) festgestellte Beziehung $f_2 < f_a$ der Abweichungskoeffizienten der Gegenionen, die auch in den höchsten erreichten Solverdünnungen fortbesteht.

2. Mittels potentiometrischer Messungen werden die Neutralisationsverhältnisse des Kongofarbsols mit Lauge auch im alkalischen Bereich geprüft. Dabei zeigt sich, daß bis nahe zum Neutralpunkt erwartungsgemäß 2 Millimole Lauge je Millimol Farbstoff verbraucht werden. Anschließend konnte im Bereich von $p_H = 8-12$ das Hinzukommen einer weiteren Laugenbindung bis zum Grenzwert von insgesamt 4 Millimolen je Millimol Farbstoff als die Bildung eines bisher unbekanntes tetravalenten Farbanions festgestellt werden. Die konstitutiven Unterlagen dieser zusätzlichen Protonabgabe des Farbmoleküles werden näher erörtert und auf die mehrfachen sich hier ergebenden Anwendungsmöglichkeiten kurz verwiesen.

* * *

Zum Schlusse erlaubt sich der eine von uns (Sz.) für die Gewährung eines ungarischen, staatlichen Auslandstipendiums seinen ergebensten Dank auszusprechen.

Über reine Silberjodidsole.

Von H. de Bruyn und J. Th. G. Overbeek. (Eingegangen am 13. Mai 1938.)

(Aus dem van 't Hoff-Laboratorium der Ryksuniversiteit, Utrecht).

Verwey und Kruyt¹⁾ haben gezeigt, daß das Silberjodidol ganz besonders geeignet ist zum Studium der Eigenschaften von hydrophoben Kolloiden. Die Herstellung dieses Sols ist sehr einfach. Die Zusammensetzung nach Elektrodialyse und Elektrodekantation ist gut bekannt und schematisch zu schreiben als $(AgJ)J' + H^+$. Die Anzahl der adsorbierten potentialbestimmenden J'-Ionen ist im Verhältnis zur totalen Oberfläche gering. Aus dem Adsorptionsvermögen der Sole geht hervor, daß auf 400 Oberflächenelementen ein J'-Ion adsorbiert wird, die „Doppel-

schicht-Kapazität“ also von derselben Größenordnung ist wie beim Hg²⁾. Die Konzentration der Sole läßt sich ohne Beschwerden steigern bis 10 oder mehr Gewichtsproz. AgJ. Die Normalität der aufladenden J'-Ionen und der H⁺-Ionen ist dann ungefähr 10^{-3} n. Neben Solteilchen und

¹⁾ E. J. W. Verwey und H. R. Kruyt, Z. physik. Chem., Abt. A 167, 137, 149 (1933); 167, 312 (1934).

²⁾ E. J. W. Verwey, Diss. (Utrecht 1934), 46. Über das Adsorptionsvermögen der AgJ-Sole und dessen Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren (Solkonzentration, Art und Valenz der Gegenionen) wird in der Doktorarbeit des einen von uns (de Bruyn) Näheres berichtet werden. An derselben Stelle erscheint dann eine ausführliche Beschreibung der auch für die vorliegenden Untersuchungen angewandten Methodik der elektrometrischen Ionenbestimmung in AgJ-Solen.

Gegenionen findet sich nur eine sehr kleine Gleichgewichtskonzentration von freien J^- - und H^+ -Ionen vor. Die von Pauli und Valkó³⁾ festgestellte Diskrepanz zwischen elektrophoretischer und totaler Ladung ist beim AgJ-Sol, wenn auch nicht ganz abwesend, doch viel weniger ausgeprägt als bei den meisten anderen hydrophoben Kolloiden.

Der Aufbau des AgJ-Sols scheint also einfacher zu sein als der der meisten anderen Sole, und man ist berechtigt zu versuchen, an diesem einfachen Beispiel zu einer besseren Einsicht in das Wesen der hydrophoben Kolloide vorzudringen.

Bei weiteren Arbeiten mit dem Silberjodid-Sol hat sich aber gezeigt, daß es sehr schwierig ist, wirklich reine azidoide AgJ-Sole, die obigem Schema $(AgJ)J' + H^+$ entsprechen, zu bereiten.

Da unsere Erfahrungen über die Solbereitung auch für Untersuchungen an anderen Solen wichtig sein können, haben wir sie hier, abgesehen von jeder weiteren Problemstellung, wiedergegeben.

Herstellung der Sole.

Es wurden Lösungen von 50 Milliäqu. $AgNO_3$ und 55 Milliäqu. KJ je in 500 ccm doppelt destilliertem Wasser schnell vermischt. Die Sole wurden durch Elektrodialyse und drei- bis fünfmalige Elektrodekantation gereinigt und eingengt auf einer Arbeitskonzentration von 250 Milliäqu. AgJ pro Liter = 60 g AgJ pro Liter.

Die elektrometrisch bestimmte J^- -Ionenaktivität dieser Sole war ungefähr 10^{-5} n.

Wegen verschiedener Verbesserungen der Elektrodialyse vgl. de Bruyn und Troelstra⁴⁾.

Nach Verwey und Kruyt verhalten sich genügend lange dialysierte AgJ-Sole wie Lösungen einer starken Säure. Die Konzentration der aufladenden J^- -Ionen wird nach diesen Autoren am bequemsten durch elektrometrische oder Leitfähigkeitstiteration der sie kompensierenden H^+ -Ionen bestimmt.

In den Titrationskurven zeigen sich aber einige Abweichungen vom Verhalten einer starken Säure. Auch ist es merkwürdig, daß man beim Zufügen von $AgNO_3$ zu einem AgJ-Sol viel mehr $AgNO_3$ zur vollständigen Flockung braucht, als mit dem Gehalt an H^+ -Ionen übereinstimmt⁵⁾.

Man sollte doch erwarten, daß eine dem H^+ -Ionengehalt genau äquivalente Ag^- -Ionenmenge genügen würde, um alle aufladenden J^- -

Ionen in ungelöstes AgJ umzusetzen und so die Doppelschicht vollkommen zu vernichten.

Wir haben nun von verschiedenen AgJ-Solen die Titrationskurven bestimmt und analysiert.

Bei der elektrometrischen Titration wurde die E.M.K. zwischen einer Glaselektrode und einer AgJ-Elektrode in CO_2 -freier Stickstoffatmosphäre gemessen.

Während der Titration mit NaOH ändert sich die J^- -Ionenaktivität nur um einen sehr kleinen Betrag, so daß die ganze Änderung der E.M.K. der Änderung der p_H zugeschrieben werden konnte. Die E.M.K. wurde gemessen in Kompensationschaltung; als Indikator diente ein Röhrenvoltmeter (Philips 4060).

Die Leitfähigkeitsmessungen sind bei 1000 Perioden ausgeführt worden. Die Temperatur wurde annähernd konstant gehalten durch Stellen der Leitfähigkeitszelle in ein Wasserbad. Nach jeder Zugabe von Lauge besorgte ein Strom reinsten Stickstoffes die Durchmischung.

Der besseren Übersicht wegen sind alle Kurven in dieser Arbeit in gleichem Maßstab gezeichnet worden.

Wenn man reinen HJ mit NaOH titriert, erhält man untenstehende Kurven.

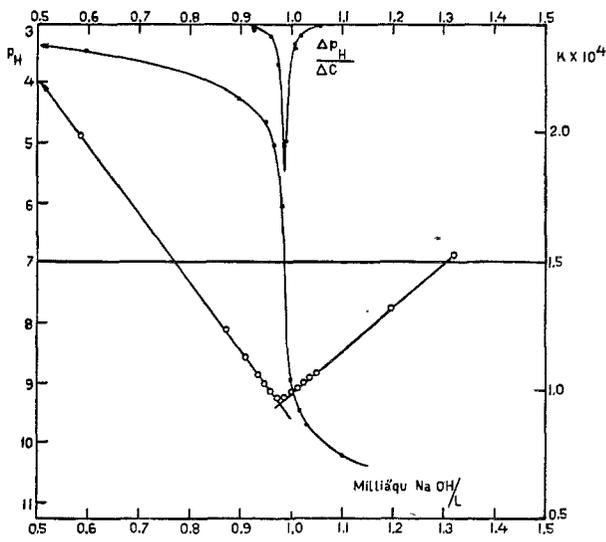


Fig. 1. Titration von $\frac{n}{1000}$ HJ mit $\frac{n}{100}$ NaOH.

Die Äquivalenzpunkte der beiden Kurven fallen innerhalb des Versuchsfehlers zusammen. Wenn die Lauge vollkommen karbonatfrei ist, ist das Minimum der Leitfähigkeitskurve nur sehr wenig abgerundet.

Wenn man in genau derselben Weise ein AgJ-Sol titriert, sind folgende Änderungen gegenüber dem Verhalten von HJ festzustellen.

³⁾ Pauli und Valkó, Elektrochemie der Kolloide S. 275, 276, 280. Vgl. A. J. Rutgers und J. Th. G. Overbeek, Z. physik. Chem., Abt. A 177, 29 (1936).

⁴⁾ H. de Bruyn und S. A. Troelstra, Kolloid-Z. 84, 192 (1938).

⁵⁾ Verwey und Kruyt, loc. cit. S. 156.

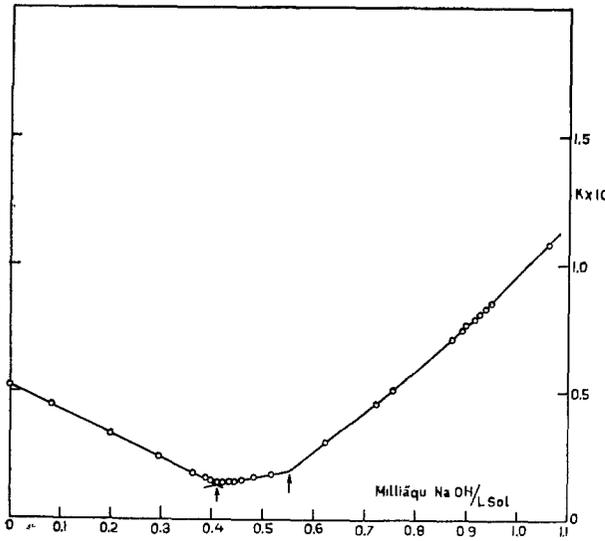


Fig. 2a. Leitfähigkeitstiteration von AgJ-Sol „A“ mit $n/100$ NaOH.

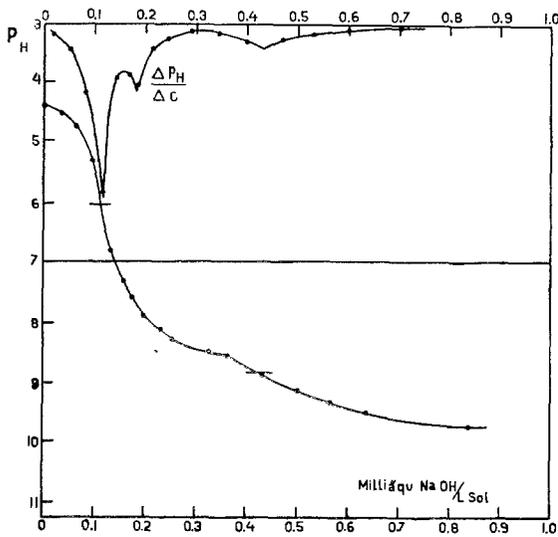


Fig. 2b. Elektrometrische Titeration von AgJ-Sol „IX“ mit $n/100$ NaOH.

1. Die Neigung des ersten Astes der Leitfähigkeitskurve ist viel geringer als beim HJ. Über die sehr viel verringerte Wanderungsgeschwindigkeit der H⁺-Ionen, die hier zugrunde liegt, und die den Einfluß der zentralen Teilchen auf die Beweglichkeit der Gegenionen anzeigt, wird in der Doktorarbeit des einen von uns (Overbeek) Näheres berichtet werden.

2. Abgesehen von dieser Merkwürdigkeit, die sich bei allen konzentrierten AgJ-Solen wiederfindet, zeigt sich unmittelbar nach dem Minimum

der Leitfähigkeitskurve eine kürzere oder längere Strecke, wo die Leitfähigkeit nur sehr langsam ansteigt. Bei höherer Konzentration findet man dann die normale Neigung des Laugeastes. Die drei Äste der Leitfähigkeitskurve sind durch ziemlich ausgesprochene Knicke voneinander getrennt.

3. Auch in der elektrometrischen Titrationskurve treten zwei Sprünge auf. Der erste Sprung liegt immer bei einem $p_H < 7^6$.

Zeigt der Säureast der Leitfähigkeitstitrationskurve beim Sol eine geringere Neigung wie beim reinen HJ, so ist der Säureast der elektrometrischen Titrationskurve für beide nicht wesentlich verschieden. Elektrometrisch verhält sich also das (AgJ)J⁻H⁺-Sol wie eine starke Säure.

Aus den Titrationskurven findet man für dieses AgJ-Sol „A“ zwei charakteristische Konzentrationen, $0,41 \cdot 10^{-3}$ n und $0,56 \cdot 10^{-3}$ n, während die Ausflockung mit AgNO₃ erst vollständig ist, nachdem ungefähr $0,8 \cdot 10^{-3}$ Äqu. Ag⁺ pro Liter zugefügt worden sind.

Das Auftreten von zwei Knicken (resp. Sprüngen) in den Titrationskurven ist aber recht unverständlich. Wissen wir doch, daß die ionogenen Gruppen des AgJ-Sols einwertig sind, so daß hier nicht zwei verschiedene Dissoziationsstufen nacheinander reagieren können. Das Nacheinanderreagierenlassen von lose und fest gebundenen H⁺-Ionen („Stern“- und „Gouy“-Ionen) oder die Annahme einer OH⁻-Ionenadsorption führt auch keine befriedigende Erklärung herbei.

Die Lösung des Rätsels ist aus den Titrationsen der Flockungfiltrate gefunden worden.

Das Sol wurde koaguliert, einmal durch Zufügen von AgNO₃ bis zum Ladungsnullpunkt⁷⁾. Die Doppelschicht der Teilchen ist vollkommen vernichtet worden, so daß alle Gegenionen sich als HNO₃ oder als Nitrate in der intermizellaren Flüssigkeit vorfinden.

Andererseits wurde geflockt mit nicht zu wenig Ba(NO₃)₂, wobei die Gegenionen durch Austauschadsorption in die intermizellare Flüssigkeit übergehen. In beiden Fällen wurde das koagulierte Sol während 24 Stunden bei 100° in zugeschmolzenen Röhren gealtert, um die Kapazität der Doppelschicht auf einen so gering als möglichen Betrag herabzudrücken.

Die Titrationskurven ergeben Fig. 3 und 4.

⁶⁾ Wenn man die Titrationskurven von Verwey und Kruij (l. c. S. 157, 158) im hier benutzten Maßstab umzeichnet, zeigen ihre Sole genau dasselbe Verhalten.

⁷⁾ Bei einem Übermaß von Silbernitrat wird das AgJ wieder teilweise peptisiert als positives Sol.

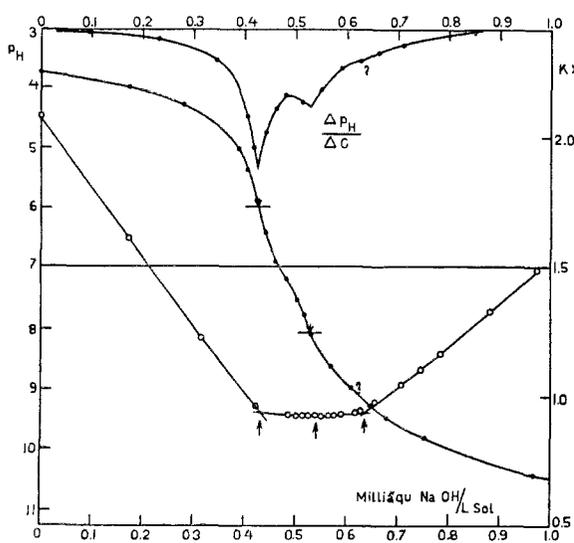


Fig. 3. Sol „A“ geflockt mit AgNO_3 .

Die Leitfähigkeitstitrationskurve des mit AgNO_3 geflockten Sols zeigt wieder zwei (vielleicht drei) Knicke. Der erste, absteigende Ast hat die gleiche Neigung wie der erste Ast der HJ-Kurve und zeigt ein Neutralisieren von freien H^+ -Ionen an. Der H^+ -Ionengehalt des Sols war also in der Ordnung $0,43 \cdot 10^{-3}$. Aber die normale Neigung der NaOH -Zufügung zeigt sich erst von der Konzentration $0,63 \cdot 10^{-3}$ an. Zwischen diesen zwei Konzentrationen wird noch Lauge verbraucht.

Das gleiche Ergebnis liefert die elektrometrische Titration. Der erste Sprung liegt bei $0,42 \cdot 10^{-3}$ (p_H 6). Ein zweiter weniger ausge-

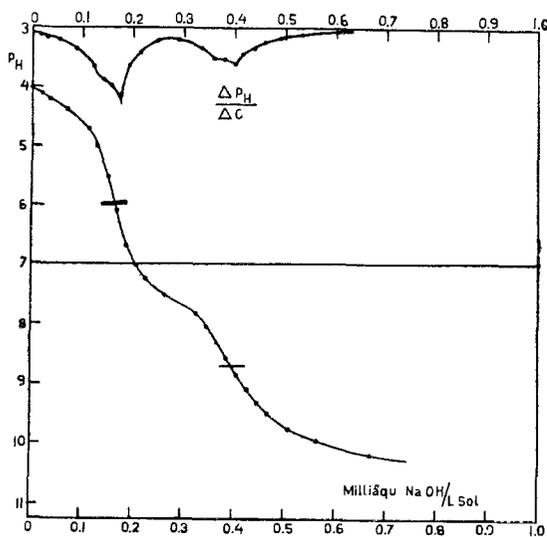


Fig. 4. Intermizellare Flüssigkeit von Sol „IX“ nach der Zugabe von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

sprochener bei $0,52 \cdot 10^{-3}$ (p_H 8) und möglicherweise ein dritter Sprung bei $0,62 \cdot 10^{-3}$ (p_H 9).

Die Leitfähigkeit des mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ geflockten Sols ist ziemlich hoch. Deshalb ist nur die elektrometrische Titrationskurve wiedergegeben. Zum Vergleich seien die Kurven (Fig. 5 und 6) herangezogen, die man erhält bei Titrationsen von Gemischen von einer starken Säure, wie HJ mit

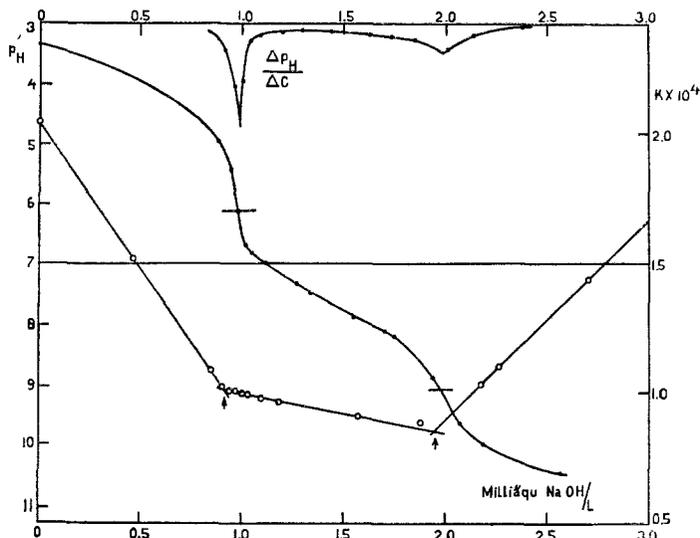


Fig. 5. Titrationskurven von HJ + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
 $0,001 \text{ n} + 0,001 \text{ n}$.

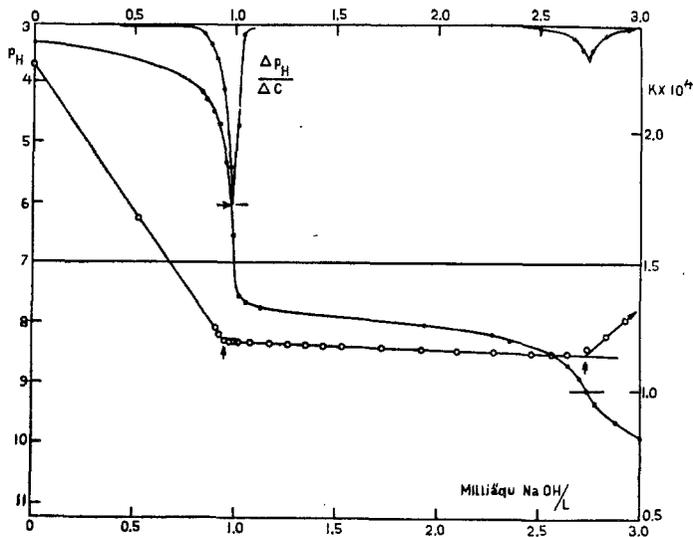


Fig. 6. Titrationskurven von HJ + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
 $0,001 \text{ n} + 0,00175 \text{ n}$.

⁸⁾ Zu der Leitfähigkeitstiteration sind die Lösungen ungefähr $2\frac{1}{2}$ fach verdünnt worden. Indem die Einheit entlang der Abszisse dementsprechend kürzer gewählt worden ist, bleiben die Neigungen der Kurven untereinander vergleichbar.

Nitraten von Metallen wie Zn oder Pb, die ein unlösliches Hydroxyd bilden können. Es zeigt sich eine überraschende Ähnlichkeit dieser Kurven mit den Titrationskurven von koagulierten AgJ-Solen, und wir vermuten schon, daß die Sole neben H⁺ noch andere Gegenionen enthalten haben.

Vollkommen überzeugend sind dann die polarographischen⁹⁾ Stromspannungskurven von unseren Flockungsfiltraten, aus denen eindeutig hervorgeht, daß das Sol „A“ ungefähr $6 \cdot 10^{-5}$ n Cu- und $8 \cdot 10^{-5}$ n Zn-Ionen enthalten hat¹⁰⁾.

Es zeigt sich also, daß das Auftreten zweier Knicke auf eine Verunreinigung des Sols zurückzuführen ist. Die Sole sind nie rein azidoid gewesen, sondern immer haben sie neben H⁺-Ionen eine größere oder kleinere Menge Cu²⁺- und Zn²⁺-Ionen als Gegenionen enthalten.

Eine ähnliche Erfahrung haben Gillis und Eeckhout¹¹⁾ gemacht bei dem Studium des Ionenaustausches an AgJ-Solen.

Wir schließen also, daß unser Sol „A“ neben $0,4 \cdot 10^{-3}$ n H⁺ noch $0,14 \cdot 10^{-3}$ n Cu²⁺ und Zn²⁺ als Gegenionen enthalten hat und vielleicht noch $0,2 \cdot 10^{-3}$ n Ca²⁺ oder K⁺-Ionen, die kein unlösliches Hydroxyd formen. (Das Letzte, weil das Sol erst durch $0,8 \cdot 10^{-3}$ n AgNO₃ vollkommen koaguliert wurde).

Jetzt ergibt sich die Frage, woher diese Verunreinigungen bei den von uns verwendeten Solen stammen und wie sie beseitigt bzw. von vornherein vermieden werden können. Denn ein Arbeiten mit AgJ-Solen, die als Gegenionen neben H⁺-Ionen noch so viel andere Ionen¹²⁾ enthalten, wäre zu vergleichen mit einem Studium der Eigenschaften von Salzsäure an einem Präparat, das noch 25 bis 60 Proz. ZnCl₂ enthält. Als Hauptquelle dieser Verunreinigung läßt sich das destillierte Wasser nachweisen, mit dem die Elektrodenräume des Dialysators gespült werden (vgl. auch Gillis und Eeckhout loc. cit.).

Zur Bereitung von 1 Liter Sol von 250 Millimol/Liter AgJ wurden ungefähr 500 Liter destilliertes Wasser verbraucht, wovon 250 Liter durch

⁹⁾ J. Heyrovský, Physikalische Methoden der analytischen Chemie II, 261 (Leipzig 1936).

¹⁰⁾ Herr J. A. W. van Laar hat freundlicherweise alle in dieser Arbeit benutzten Polarogramme aufgenommen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen wollen.

¹¹⁾ Gillis und Eeckhout, Natuurwetensch. Tijdschr. 19, 49 (1937).

¹²⁾ In verschiedenen in analoger Weise bereiteten AgJ-Solen hat der Gehalt an fremden Metallionen geschwankt zwischen $\frac{1}{3}$ und 2mal dem Gehalt an H⁺-Ionen.

den Anodenraum passieren; alle positiven Ionen werden vom elektrischen Feld aus der Anodenkammer in die Solkammer geführt und offenbar vom AgJ festgehalten¹³⁾.

Die polarographische Analyse von destilliertem Wasser (jedesmal 1 Liter eingengt bis auf 0,5 oder 1 ccm) hat gezeigt, daß das destillierte Wasser zwischen $0,5$ und $2,6 \cdot 10^{-6}$ gr. äq. Cu²⁺ und zwischen $0,2$ und $0,6 \cdot 10^{-6}$ gr. äq. Zn²⁺ neben Spuren Pb²⁺ und Eisen enthalten hat. Das überwiegende Auftreten von Kupfer und Zink rührt wahrscheinlich von schlecht verzinnnten Stellen der Destillationsapparatur her, an denen das unterliegende Messing angegriffen werden kann. Bei einem Durchschnittsgehalt an Metallionen von 10^{-6} äq./Liter und der oben verwendeten Spülggeschwindigkeit würde 1 Liter Sol (250 Millimol AgJ/Liter) $2,5 \cdot 10^{-4}$ gr. äq. Metallionen pro Liter enthalten, was der Größenordnung nach stimmt mit der oben angeführten Analyse von Sol „A“ ($1,4 \cdot 10^{-4}$ äq. Cu²⁺ + Zn²⁺).

Unser erster Versuch, die unerwünschten Ionen nachträglich durch Austausch mit HNO₃ zu beseitigen, ist gescheitert. Das konzentrierte Sol wurde wiederholte Male mit 10 Milliäqu./Liter HNO₃ versetzt und nach jeder Zugabe wieder gegen 2mal destilliertes Wasser dialysiert. Die flachen Aste der Leitfähigkeitstiteration werden wohl etwas (bis 50 Proz.) kürzer, aber sie verschwinden nicht.

Bessere Resultate haben wir bekommen, indem wir von vornherein nur mit 2mal destilliertem Wasser arbeiteten. Nicht nur wurde das Sol in 2mal destilliertem Wasser bereitet, auch als Spülflüssigkeit während der ganzen Dialyse wurde 2mal destilliertes Wasser verwendet.

Das oben erwähnte 1 mal destillierte Wasser wurde aus einem verzinnnten Gefäß mit Tropfenfänger und Kühler von reinem Silber noch einmal destilliert. Der Cu²⁺- und Zn²⁺-Gehalt dieses doppelt destillierten Wassers betrug $\sim 0,5$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ n.

Eine eingehende Revision der Dialyse-Apparatur hat es ermöglicht, den Wasserverbrauch auf nur 100 bis 200 Liter pro Liter Sol von 250 Millimol/Liter zu bringen¹⁴⁾.

Das Resultat dieser Verbesserungen war ein fast vollkommen reines Sol. Die Titrationskurven der Fig. 7 zeigen, daß der Metallionengehalt dieses

¹³⁾ In einem Modellversuch, wobei die Anodenkammer mit 10^{-5} n AgNO₃-Lösung gespült wurde, war der AgNO₃-Gehalt bei Austritt aus dem Anodenraum auf 10^{-7} n gesunken.

¹⁴⁾ Vgl. de Bruyn und Troelstra, loc. cit.

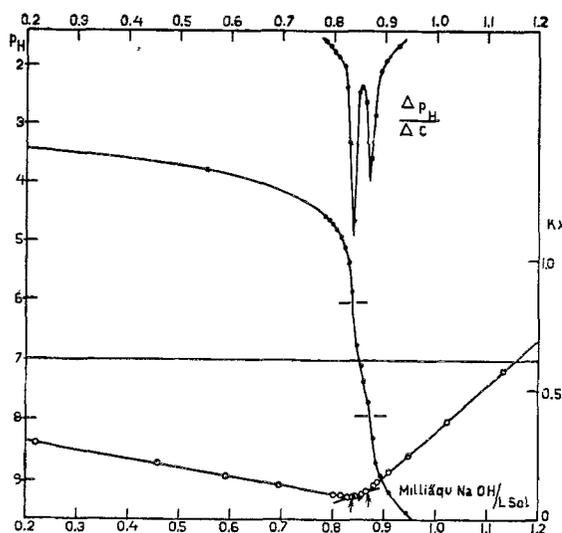


Fig. 7. Titrationskurven eines nahezu reinen AgJ-Sols.

Sols höchstens 4 Proz. der H⁺-Ionenmenge betragen kann.

Arbeitet man aber in derselben Apparatur mit 1 mal destilliertem Wasser als Spülflüssigkeit, so erhöht sich die Menge der unerwünschten Ionen wieder auf 12 bis 20 Proz.

Das Verwenden von Vorratsgefäßen aus gewöhnlichem, wenn auch lange ausgelaugtem Glas hat gegenüber Pyrex und Jenaglas keine Nachteile gebracht.

Es zeigt sich also, daß das AgJ-Sol sich als ideales Sol verhalten kann. Die vollkommen geraden Kurven der Leitfähigkeitstiteration beweisen, daß der elektrochemische Charakter einfach ist. Abgesehen von der schon oben erwähnten Bremsung der H⁺ und der anderen Gegenionen verhält sich ein reines AgJ-Sol wie eine starke Säure. Auch die Koagulation mittels AgNO₃ gibt bei diesen reinen Solen den gleichen Äquivalenzpunkt wie die Bestimmung der H⁺-Ionen.

Die von uns gefundenen Schwierigkeiten bei der Bereitung von rein azidoiden Silberjodidsolen dürfen auch für andere Fälle eine Warnung enthalten.

Die Elektrodialyse, die fast immer angewandte Technik, wenn es sich um die Herstellung von konzentrierten reinen Solen handelt, soll nur mit Vorsicht angewendet werden. Es ist unbe-

dingt notwendig, den Elektrolytgehalt des benutzten Spülwassers zu kontrollieren. Ein Gehalt von Zn⁺⁺ oder Cu⁺⁺ von 10⁻⁷ n (d. i. weniger als 0,01 mg/Liter) kann sich schon bemerkbar machen. Zehnmal mehr ist im Falle des AgJ-Sols absolut unzulässig. In der Leitfähigkeit des benutzten Wassers hat man keine Kontrolle angesichts seiner Verwendbarkeit bei der Elektrodialyse. Gibt doch eine Verunreinigung von 10⁻⁶ n eine Erhöhung der Leitfähigkeit von der Ordnung 10⁻⁷ Ohm⁻¹ cm⁻¹, während die Leitfähigkeit des Wassers, wenn Kohlensäure und Ammoniak nicht ausgeschlossen werden, größer als 10⁻⁶ Ohm⁻¹ cm⁻¹ ist.

Die oft befolgte Arbeitsweise, zuerst während längerer Zeit gegen 1 mal destilliertes Wasser zu dialysieren und nachher noch kurze Zeit gegen doppelt destilliertes Wasser, bewährt sich nicht, weil die während der ersten Periode aufgenommenen Kationen sehr schwer oder gar nicht austauschbar sind.

Schließlich soll man niemals aus der Form einer Titrationskurve Schlüsse ziehen auf den Aufbau der Doppelschicht, ehe man sich überzeugt hat, daß nicht ähnliche Erscheinungen wie die hier besprochenen eine Rolle spielen können.

Zum Schluß sei es uns vergönnt, Herrn Prof. Dr. H. R. Kruyt für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, herzlichst zu danken.

Zusammenfassung.

1. Mittels Elektrodialyse und Elektrodekantation gereinigte Silberjodidsole zeigen bei der elektrometrischen und Leitfähigkeitstiteration einige Abweichungen vom Verhalten der starken Säuren.
2. Diese Abweichungen werden der Anwesenheit von Fremdionen wie Cu⁺⁺ und Zn⁺⁺ zugeschrieben, die einen Teil der H⁺-Ionen als Gegenionen verdrängt haben.
3. Diese Verunreinigungen stammen zum größten Teil aus dem für die Elektrodialyse benutzten Spülwasser.
4. Nur wenn doppelt destilliertes Wasser als Spülwasser angewandt wird, können Sole bereitet werden, bei denen die Gegenionen zu mehr als 98 Proz. aus H⁺-Ionen bestehen.