

die dissoziierten Moleküle infolge der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Ionen Anlaß zu den Strömen geben<sup>17)</sup>. Bei solchen Verhältnissen dürften analoge Versuche mit nicht oder schwer dissoziierbaren bzw. ionisierbaren Gasen keinerlei elektrische Effekte ergeben<sup>18)</sup>. Noch schwieriger ist es vorläufig, die verschiedenen Stromrichtungen bei verschiedenen Materialien zu verstehen. Es wurde festgestellt, daß bei Polystyrol und Polyvinylchlorid die feuchte Seite zum positiven, bei dem Triazetat zum negativen Pol wird. Der Versuch, einen Zusammenhang vielleicht mit der Polarisierbarkeit der Wassermoleküle pro Volumeneinheit im Vergleich zum entsprechenden Wert für das Folienmaterial aufzustellen, verlief negativ<sup>19)</sup>.

Obwohl die vorliegenden Versuche noch in mannigfachster Weise erweitert und ergänzt werden sollen und müssen — auch nach dem Umkehr-

<sup>17)</sup> Da der beobachtete Strom gegebenenfalls als Diffusionspotential durch einen Differenzeffekt der Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionenarten  $H^+$  und  $OH^-$  oder  $H_3O^+$  und  $OH^-$  zustande kommt, muß man im Folienmaterial eine stärkere Ionisation als im reinen Wasser und sogar eine noch stärkere als 1 auf  $10^{11}$  undissoziierte Moleküle annehmen.

<sup>18)</sup> Vgl. hierzu Fußnote 3.

<sup>19)</sup> Es war an eine zunächst schematische Übertragung der Verhältnisse bei Strömungsströmen unter erweiterter versuchsweiser Anwendung der Coehnschen Vorzeichenregel (s. G. Hoffmann, Hdb. der Experimentalphysik 10, 323, 324) auf einzelne Moleküle gedacht, nach der sich ein Molekül mit kleinem Wert der Polarisierbarkeit, gerechnet pro Volumeneinheit gegenüber einer Umgebung mit größerem Wert, negativ aufladen sollte.

effekt soll gesucht werden<sup>20)</sup> — um zur Deutung der Erscheinung zu gelangen, schien uns sowohl die Ausgeprägtheit der Effekte als auch ihre gute Reproduzierbarkeit diese vorläufige Mitteilung zu rechtfertigen.

Zusammenfassung.

1. Bei der Diffusion von Wasser in hochpolymeren Substanzen treten elektrische Ströme auf, die sich mit einem hochempfindlichen Elektrometer messen lassen.

2. Diese Ströme zeigen eine gewisse zeitliche Abhängigkeit, einen raschen Anstieg und einen langsamen Abfall.

3. Die Höhe des Maximums und die Geschwindigkeit des Anstiegs und Abfalls hängt mit der Größe der in der Folie wandernden Wassermenge (dem Permeationskoeffizienten) sowie der elektrischen Leitfähigkeit des Materials zusammen.

4. Es wird eine Deutung des beobachteten Effektes als Diffusionspotential versucht.

\* \* \*

Dem Direktor des Physikalischen Institutes der Universität Leipzig, Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann, möchten wir für die uns gegebene Möglichkeit zur Durchführung der Versuche sowie für freundlichst gegebene Ratschläge herzlich danken.

<sup>20)</sup> Manche in Hochspannungskabeln nach längerer Betriebszeit beobachtete Wanderung der Tränkung der Kabelhülle könnte hiermit zusammenhängen.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien).

## Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, X.

Von D. Balarew (Sofia, Bulgarien).\*) (Eingegangen am 15. Juni 1942)

Die Reaktion Silberplatte gegen Joddämpfe.

Bearbeitet mit B. Petrow.

Bis jetzt ist der Verlauf der Reaktion Fest-Gas unter Bildung von festen Produkten von G. Tammann<sup>1)</sup> und manchen folgenden Forschern<sup>2)</sup> nur

\*) Deutsch bearbeitet von K. Hoffmann (Leipzig).

<sup>1)</sup> G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. 111, 78 (1920); 123, 196 (1922); 136, 337 (1924); 128, 179 (1928).

<sup>2)</sup> V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. 29, 570 (1923); P. A. Thiessen und H. Schütze, Z. anorg. allg. Chem. 233, 35 (1937).

vom klassischen Standpunkt aus untersucht worden, unter der Annahme, daß das Kristallsystem ein ideal gebautes Kristallgitter vorstellt.

Wir haben den Verlauf einer dieser Reaktionen — eines Ag-Plättchens mit  $J_2$ -Dämpfen — von den Grundannahmen meiner Theorie ausgehend untersucht.

Über die entsprechend bearbeiteten Ag-Plättchen (Dimensionen 1 mm<sup>2</sup>, Dicke 0,2 mm) in einem Glasrohr leitet man Luft, welche durch eine Lösung von KJ und  $J_2$  hindurchgeht und eine bestimmte Konzentration an  $J_2$ -Dämpfen aufweist. Von einer Stelle beobachtete man mit der

Lupe die Färbung bestimmter Punkte der Ag-Plättchen, die dank der Bildung dünner Schichten von AgJ entstehen.

Man konnte dabei bis zu drei Spektren beobachten.

Aus Gründen der Einfachheit und größerer Sicherheit in den Ergebnissen haben wir als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit die Zeit, in der die Dickenzunahme der AgJ-Schicht vom beobachtbaren ersten bis zum zweiten Rot verläuft, angenommen.

1. Einige Versuche haben gezeigt, daß die Konzentration der KCN-Lösung, durch welche man die Ag-Plättchen vor jedem Versuch vorläufig auswäscht, von keiner besonderen Bedeutung für die entsprechende Reaktion des Silbers mit den Joddämpfen ist.

2. Die Reaktion, d. h. die Färbung, beginnt von den Stellen aus, wo die Plättchen abgeschnitten wurden, oder von den Stellen, an denen die Plättchen gebogen wurden, ganz allgemein also von den Stellen, an welchen das Kristallsystem verletzt ist.

3. Falls man ein Plättchen mit einer Glasbürste ankratzt, verläuft die Reaktion auf diesen Plättchen schneller als auf einem unangekratzten Plättchen.

Die verletzten Elementarkriställchen und Verwachsungskonglomerate reagieren als metastabile Gebilde schneller als die unverletzten — an der verletzten Stelle beginnt die Reaktion nach Stößen weniger  $J_2$ -Moleküle auf „Ag-Gitteratome“, und die so entstehende größere Anzahl von AgJ-Kristallkeimen bzw. von Berührungstellen Ag. AgJ bestimmt die schnellere Verdickung der AgJ-Schicht an den entsprechenden Stellen.

4. Falls man Teile von ein und demselben Ag-Plättchen 1, 2- und 3mal walzt, so verläuft die Reaktion z. B. bei einer Serie von Versuchen in der Dauer von 93 (für die ursprünglichen) und 97, 107 und 124 Sekunden für die 1-, 2- und 3mal gewalzten Plättchen.

Die Reaktion muß ganz allgemein von den Kanten und „Ecken“ der Elementarkriställchen der Verwachsungskonglomerate aus beginnen. Bei der Kaltbearbeitung findet einerseits eine größere Verbreiterung der Fläche der Kristalliten und der

Elementarkriställchen statt im Vergleich z. B. zu ihrer Kantenverlängerung, andererseits eine Verletzung aller Bestandteile des Realkristallsystems. Die Ergebnisse der beschriebenen Versuche zeigen, daß der Einfluß der Verbreiterung der Fläche der Kristalliten und der Elementarkriställchen im Falle der größere ist — bei mehrmaligem Walzen findet eine genügende Verringerung der Anzahl der Stellen auf der betreffenden Oberfläche, von welchen aus die Reaktion beginnt, statt, und diese Verringerung ist entscheidend für den allgemeinen Verlauf der Reaktion.

5. Alle „Ecken“ und „Kanten“ eines Ag-Plättchens sind für den Beginn der Reaktion nicht gleichberechtigt. Falls man ein Ag-Plättchen 1mal mit AgJ-Schicht bedeckt und die letztere durch KCN-Lösung auflöst, so müßten dadurch die aktiven Stellen der Oberflächen vermindert werden. Die Reaktion muß dann bei zweitem Jodieren langsamer verlaufen.

Viele Versuche haben diese Annahme bestätigt.

6. Falls man die Teile eines und desselben Ag-Plättchens mit ganz verdünnter  $HNO_3$  bestimmte Zeit behandelt, so könnten die aktiven Stellen der Oberflächen in bezug der Reaktion Ag-J im allgemeinen als erste aufgelöst werden. Bei Vergrößerung der Konzentration der  $HNO_3$  muß also zuerst sich die Anzahl der aktiven Stellen bzw. der Grad ihrer Aktivität vermindern. Bei weiterer Vergrößerung der Konzentration der  $HNO_3$  muß aber der Prozeß der Auflösung so schnell verlaufen, daß die Anzahl der aktiven Stellen und der Grad ihrer Aktivität vergrößert wird. Es ist also zu erwarten, daß die Kurve: Konzentration der  $HNO_3$ -Lösung, die auf das Ag-Plättchen einwirkt, und Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Ag-Plättchen und  $J_2$ -Dämpfen zuerst ein Minimum besitzt. Bei noch weiterer Vergrößerung der Konzentration der  $HNO_3$  könnte dank der autokatalytischen Wirkung der bei der Reaktion entwickelten Stickstoffoxyde eine neue Glättung der Ag-Oberfläche stattfinden und also daraus folgend eine Verlangsamung der Reaktion.

Die Versuche haben das bestätigt, wie man an den in Tabelle I angegebenen zwei Beispielen sehen kann.

Tabelle I.

Ag-Plättchen, behandelt mit	Wasser	2 Tropfen 30 proz. $HNO_3$ in 50 ccm Wasser	10 Tropfen 30 proz. $HNO_3$ in 50 ccm Wasser	50 Tropfen 30 proz. $HNO_3$ in 50 ccm Wasser
Zeit: rot—rot . . . . .	70 Sek. 75 Sek.	80 Sek. 90 Sek.	60 Sek. 59 Sek.	75 Sek. 67 Sek.

7. Wir haben einige größere Ag-Plättchen (0,5 cm<sup>2</sup>) bei 400° drei Monate lang und bei 800° sechs Monate lang erhitzt. Die ersten erscheinen nach dem Erhitzen matt, die zweiten bestehen aus stark glänzenden Bereichen — Kristalliten.

Beim Jodieren bemerkt man, daß die bei 800° erhitzten Plättchen (2 mm<sup>2</sup>) nicht homogen anfärben. Es färben sich nur die Kristallite in ganz ausgeprägten Farben. Zwischen den Kristalliten bleiben braungefärbte Massen zurück.

Die verschiedenen Kristallite fangen zu verschiedenen Zeiten an sich zu färben, aber die rot-rot-Zeit bleibt für alle Kristallite bei ein und demselben Versuch fast ein und dieselbe.

Falls man das ursprüngliche, das bei 400° und das bei 800° erhitzte Plättchen gleichzeitig in J<sub>2</sub>-Dämpfen läßt, so verläuft die Dickenzunahme von rot zu rot z. B. bei einem unserer Versuche wie folgt:

gewalzt	400°	800°
150	125	90 Sek.

Die so auf 800° lange Zeit erhitzten Ag-Plättchen reagieren mit J<sub>2</sub>-Dämpfen am schnellsten, trotzdem sie aus glänzenden Kristalliten bestehen. Diese Plättchen sind als Verwachsungskonglomerate unbedingt thermodynamisch bei 800° am stabilsten. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie, spezieller sind ihre oberflächlich liegenden Bestandteile am energiereichsten<sup>3</sup>). Außerdem ist dank der vollkommeneren Rekristallisation das Verhältnis Oberfläche/Kantenlänge bzw. Oberfläche/Anzahl der Ecken kleiner als in dem ursprünglichen gewalzten Plättchen. Die Anzahl der aktiven Stellen — der Keime der Einheitsoberflächen — ist in diesem Falle größer als in nicht-erhitzten Plättchen mit ihren langen und breiten Kristalliten.

8. Bekanntlich liegt die polymorphe Umwandlung der  $\alpha$  und  $\beta$ -AgJ bei 145,8°. Bei der polymorphen Umwandlung wird dank des Überganges eines Kristallgitters in das andere ein stärkeres Zusammenbacken der einzelnen Elementarteilchen entstehen, als dabei keine polymorphe Umwandlung stattfindet, und dementsprechend muß sich die Geschwindigkeit der Reaktion im ersten Falle vermindern. Dabei muß thermodynamisch die polymorphe Umwandlung dank der hohen Dispersität der zuerst entstehenden Elementarkriställchen bei einer niedrigeren Temperatur beginnen. Nach der polymorphen Umwandlung — bei über 145,8° — muß sich die Geschwindigkeit der Reaktion entsprechend vergrößern, da

dabei eine in diesem Temperaturgebiet stabile Form von AgJ entsteht.

Und tatsächlich wurde eine solche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ganz allgemein beobachtet, wie das aus den in Tabelle II und Fig. 1 dargestellten Ergebnissen zu ersehen ist.

Tabelle II.

t°	50	70	100	120	123	140	145	160	180
Zeit in Sek.	255	245	255	600	590	135	95	85	75

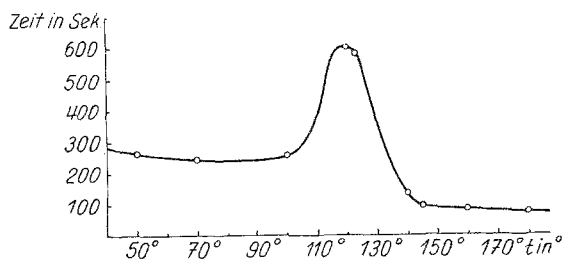


Fig. 1

Dabei wurde gefunden, daß in dem Temperaturgebiet von 120—140° die Färbung der AgJ-Schicht nur bis zum zweiten rot beobachtet werden kann. Nach dieser Färbung erscheint die Schicht grau. Über und unter diesem Temperaturgebiet kann man die Färbung, wie bei den gewöhnlichen Temperaturen, bis zu drei Spektren klar beobachten.

Um die Temperatur des Ag-Plättchens möglichst genau ausmessen zu können, wurde dasselbe über ein Trittschen, das auf dem Schutzzöhrchen des Pyrometers formiert war, gestellt.

Die hier dargestellten Erscheinungen der Färbung von Ag-Plättchen durch J<sub>2</sub>-Dämpfe stellen die elfte neue Bestätigung der Grundannahme meiner Theorie vom Bau der Realkristallsysteme dar.

Zur Frage der aktiven Stellen<sup>4</sup>).

Bearbeitet mit Z. Tschawdarowa.

Die katalytisch-aktiven Stellen eines Realkristallsystems müßten wenigstens in manchen Fällen auch chemisch-aktiver sein — sie müßten in solchen Fällen als erste Stellen chemisch reagieren, nach diesen Reaktionen verschwinden und damit die katalytische Wirksamkeit fester Systeme vermindern. Bei einer stürmisch verlaufenden chemischen Reaktion müssen aber neben dem Verschwinden der vorhandenen aktiven Stellen neue Stellen entstehen, nämlich dank der Auflösung etlicher Elementarkriställchen und

<sup>3</sup>) D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 73 (1942).

<sup>4</sup>) D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 73 (1942).

Verletzungen mancher anderen (siehe Punkt 6). In solchen Fällen muß die katalytische Wirkung des angegriffenen festen Systems zunehmen.

Die Versuche haben diese Folgerung bestätigt.

9. Wenn man z. B. Pulver von Braunstein in verschieden konzentrierter Salzsäure 24 Stunden

lang bei 70° stehen läßt, wird sich mit der Vergrößerung der HCl-Konzentration die katalytische Wirksamkeit des Braunsteines auf die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zersetzung zuerst vermindern und dann wieder verstärken, wie das aus den in Tabelle III angegebenen Beispielen unserer Ergebnisse zu sehen ist.

Tabelle III.

Pulver von Braunstein, behandelt mit	Wasser	3 Tropfen 10 proz. HCl in 50ccm Wasser	10 Tropfen 10 proz. HCl in 50ccm Wasser	40 Tropfen 10 proz. HCl in 50ccm Wasser	Gekocht 5 Min. lang mit 10 proz. HCl
Entwickelte O <sub>2</sub> in ccm	114	106	82,5	104	114

10. Ähnliche Versuche haben wir mit Ag-Pulver (Kahlbaum) ausgeführt. Bestimmte Mengen von diesem Pulver wurden z. B. mit HNO<sub>3</sub> der in Tabelle IV angegebenen Konzentrationen behandelt und z. B. 30 Minuten lang stehen gelassen. Nach viermaligem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 90° wurde die katalytische Wirkung des Pulvers auf den H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfall verfolgt. Aus den in Tabelle IV angegebenen zwei Beispielen unserer Ergebnisse ersieht man, daß bei Vergrößerung der Salpetersäurekonzentration die katalytische Wirkung des Pulvers durch ein Minimum geht.

Tabelle IV.

In 50 ccm Wasser	2 Tropfen 10 proz. HNO <sub>3</sub>	10 Tropfen 10 proz. HNO <sub>3</sub>	50 Tropfen 10 proz. HNO <sub>3</sub>
Entwickelte O <sub>2</sub> in ccm . .	250 299	208 200	248 218

Wie wir gesehen haben, liegt zwar das Minimum in der Veränderung der Geschwindigkeit der Reaktion der Ag-Plättchen mit den J<sub>2</sub>-Dämpfen nicht genau bei derselben HNO<sub>3</sub>-Konzentration, aber immerhin bei einer in der Nähe liegenden Konzentration. In beiden Fällen vermindert sich bei Vergrößerung der HNO<sub>3</sub>-Konzentration zuerst die Anzahl und die Stufe der vorhandenen aktiven Stellen gegenüber katalytischer Wirksamkeit und chemischer Reaktionsfähigkeit und nimmt dann wieder zu.

Die Tatsache, daß das Minimum bei der in Frage kommenden katalytischen Wirksamkeit und der chemischen Reaktionsfähigkeit nicht bei der gleichen HNO<sub>3</sub>-Konzentration liegt, zeigt, daß die für die entsprechende katalytische Wirksamkeit entscheidenden aktiven Stellen nicht genau mit den für die entsprechende chemische

Reaktionsfähigkeit entscheidenden aktiven Stellen<sup>5)</sup> zusammenfallen.

11. Falls man Pulver von natürlichem Braunstein einige Tage lang in Wasser kocht, so findet dabei keine Veränderung seiner katalytischen Wirksamkeit gegenüber H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung statt. Falls man aber dasselbe Mineral drei Monate lang mit Wasser bei 80° erwärmt, so vermindert sich die katalytische Wirkung des Pulvers fast auf die Hälfte.

Bei längerer Erwärmung mit Wasser findet eine Annäherung dieses Realkristallsystems als Ganzes genommen und speziell seiner oberflächlich liegenden Bestandteile an den der gewöhnlichen Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustand statt und dadurch eine Verminderung der katalytischen Wirksamkeit des Systems. Man muß also tatsächlich erwarten, daß bei genügend langem Erwärmen mit Wasser die katalytische Wirksamkeit des Braunsteins gegenüber dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfall fast vollkommen verschwindet.

Ein vollkommenes Verschwinden der katalytischen Wirkung ist in diesem Falle unmöglich, da ein Gleichgewichtssystem in wässriger Umgebung kein Gleichgewichtssystem bei Umgebung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen sein wird.

Die oben dargestellten Erscheinungen betreffs der Frage der aktiven Stellen bestätigen noch einmal die Grundannahme meiner Theorie.

#### Die Größe des Kristallkeims.

Bearbeitet mit S. Zachariewa.

Nach meiner Theorie vom Bau der Realkristallsysteme und besonders meiner Ergebnisse über die Peptisierung der anisotropen BaSO<sub>4</sub>-Prismen bei lang andauerndem Auswaschen besitzt die Kurve: Löslichkeit/Dimensionen der

<sup>5)</sup> D. Balarew, -Kolloid-Z. 99, 73 (1942).

freien Kriställchen ein Minimum bei ca.  $0,1 \mu$ . Falls das Verhalten des Kristallkeimes dasselbe bleibt wie die der letzten Kriställchen, so muß nach diesen Ergebnissen bei kleinen Übersättigungen der Kristallkeim eine Dimension von dieser Größenordnung besitzen, damit er wachstumsfähig bleibt.

Manche meiner eigenen und manche fremde Ergebnisse zeigen aber, daß die Zusammensetzung und das Verhalten der Adsorptionsschichten eines Kriställchens von seinen Dimensionen abhängt und daß die Zusammensetzung und das Verhalten der Adsorptionsschichten stark die Geschwindigkeit des Auflöses [z. B. des Magnesites in Säuren<sup>6)</sup>] und das Aufwachsen eines Kristallsystems beeinflussen.

Nach dieser meiner Behauptung könnten je nach der Zusammensetzung der entsprechenden Adsorptionsschichten die Dimensionen der wachstumsfähigen Kriställchen bei kleinen Übersättigungen in manchen Fällen kleiner, in anderen Fällen etwas größer als  $0,1 \mu$  sein.

Andererseits haben meine Untersuchungen über die Löslichkeit des Gipses<sup>7)</sup> gezeigt, daß die sogenannte normale Löslichkeit eines Kristallsystems sich auf frische Systeme bezieht. Ein altes Kristallsystem besitzt zwei Löslichkeiten — eine obere beim Auskristallisieren und eine untere beim Auflösen. Bei dem System: alte Gipskristalle/gesättigte Gipslösung kann der Unterschied dieser zwei Löslichkeiten bis zu 2 Proz. des Gipsgehalts der Lösung erreichen<sup>8)</sup>.

Es müssen nach diesen meinen Ergebnissen die Dimensionen des Keimes von seinem Bau abhängig sein. Je mehr der Kristallkeim das Verhalten eines alten Kristallsystems besitzt, desto längere Zeit kann er in einer stärker übersättigten Lösung bestehen, ohne die Auskristallisierung der letzteren verursachen zu können. Das Auskristallisieren einer übersättigten Lösung in kurzer Zeit, z. B. einige Minuten, kann also nur von bestimmten Verwachsungskonglomeraten verursacht werden, die das Verhalten eines genügend frischen festen Systems besitzen. In einer stark übersättigten Lösung könnten sich darum große alte Kristalle befinden, ohne eine Kristallisation des Systems hervorzurufen.

Die letzte Folgerung meiner Theorie bzw. von manchen meiner Behauptungen wurden tatsächlich experimentell bestätigt.

<sup>6)</sup> D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939), 104.

<sup>7)</sup> D. Balarew, Kolloid-Z. **99**, 73 (1942).

<sup>8)</sup> D. Balarew und N. Kolarow, Z. Kristallogr. **104**, 228 (1942).

12. Wenn man einen dicken Glasstab mit einer 1proz. Lösung von NaBr benetzt und dieses an der Luft langsam frei auskristallisieren läßt, so verursachen die dabei formierten, mit unbewaffnetem Auge sichtbaren monoklinen Makrokristalle von  $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , die genügend alt sind, für einige Minuten keine Auskristallisierung einer übersättigten Lösung von NaBr. Falls man aber das Abdämpfen der 1proz. NaBr-Lösung schnell ausführt, z. B. wieder frei an der Luft, aber in der Nähe eines elektrischen Ofens, so verursachen jetzt die schnellformierten frischen monoklinen Verwachsungskonglomerate von  $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  sofort die in Frage kommende Auskristallisation.

13. Falls man die  $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Makrokristalle, die sich bei der langsamen freien Auskristallisation der 1proz. NaBr-Lösung bilden, zuvor mit einem anderen Glasstab verletzt, so gewinnen die so entstandenen Teile von Kristallen die Fähigkeit, die übersättigten Lösungen sofort auskristallisieren zu lassen.

14. Es wurden weiterhin folgende interessante Beobachtungen gemacht.

Die Auskristallisation von übersättigten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen kann man nicht durch Reiben mit einem Glasstab an den Glaswänden des Gefäßes oder sogar nicht mit einem Diamanten hervorrufen, während die Auskristallisierung von übersättigten  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösungen nicht nur durch Reiben, sondern sogar durch bloßes Berühren der Glaswände des Gefäßes, in welchem sich die Lösung befindet, mit einem Glasstab verursacht werden kann.

Diese Beobachtung kann man nicht als Bestätigung der Annahme deuten, daß beim Stehenlassen auf den Glasoberflächen nur alte Kristalle von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{Aq}$  und keine von  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{Aq}$  entstanden sind, die bei Zerreiben schnell anzuwachsen beginnen, da auch, wenn man zwei reine neue Glasstäbe in die übersättigte  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung taucht und sie gegeneinander reibt, an den Berührungsstellen sofort das Auskristallisieren beginnt. Außerdem findet man auch, wenn die Glaswände des Gefäßes mit der übersättigten Lösung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  stark mit Siegelack oder Ebonit gerieben werden, daß dann sogar bei möglichst starkem und möglichst langem Reiben keine Auskristallisierung des übersättigten Systems stattfindet.

Die in 12. bis 14. beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß die Frage der spontanen Kristallisation in einer übersättigten Lösung nicht eine Frage nur allein der Dimensionen ist, sondern daß es auf die Möglichkeit der Entstehung eines schnell

aufwachsenden frischen Verwachsungskonglomerates überhaupt ankommt.

Die Frage der spontanen Kristallisation ist übrigens komplizierter, als man es bis jetzt angenommen hat.

Die Dimensionen im weiteren Sinne des Wortes Kristallkeim müssen von der Stufe der Übersättigung abhängen. Bei unseren Versuchen konnte aber eine solche Abhängigkeit nicht beobachtet werden.

Zusammenfassung.

Es wurden neue Beweise gefunden für die Bestätigung der Grundannahme meiner Theorie, nämlich 1. durch Untersuchung der Kinetik der Reaktion von Ag-Plättchen mit  $J_2$ -Dämpfen; 2. durch Verfolgung der Veränderung der katalytischen Wirksamkeit mancher festen Systeme bei entsprechender Bearbeitung und 3. durch spezielle Versuche zur Aufklärung der Frage nach der Größe von Kristallkeimen.

*Aus den Laboratoires de Chimie inorganique et organique der Universität Genf.*

## Über den Zustand der Hochpolymeren in Lösung.

Von Kurt H. Meyer und A. van der Wyk (Genf, Schweiz).

(Eingegangen am 29. Juni 1942)

Die Lösungen hochpolymerer Stoffe, die man nach einem Vorschlag von Wo. Ostwald auch als eukolloide Lösungen bezeichnet, sind in den letzten Jahren in verschiedenen Laboratorien eingehend untersucht worden. In vielen dieser Arbeiten wurde die Frage nach der Natur der gelösten Teilchen behandelt; doch haben sich bis jetzt die Meinungen über die Natur der Lösungen Hochpolymerer und die der gelösten Teilchen noch nicht abgeklärt.

In der folgenden Arbeit wird versucht, das thermochemische und thermodynamische Verhalten der Lösungen für die Diskussion dieses Problems heranzuziehen. Dabei soll von dem Standpunkt ausgegangen werden, daß sich die bei hochpolymeren Systemen beobachteten, oft sehr eigenartigen Erscheinungen in letzter Linie ebenso auf das Wechselspiel von Wärmebewegung und atomaren Anziehungskräften zurückführen lassen, wie das Verhalten von Systemen aus niedermolekularen Verbindungen. Daher sei eine einleitende Übersicht über das Verhalten von Lösungen aus niedermolekularen Komponenten vorausgeschickt.

In den nachstehenden Überlegungen ist hauptsächlich die Wärmetönung berücksichtigt. Dies ist für qualitative Überlegungen besonders dann gerechtfertigt, wenn die Wärmetönungen verhältnismäßig groß sind, so daß die Entropie-Effekte in den Hintergrund treten. Trotzdem ist vorauszusehen, daß einige unserer Schlußfolgerungen gewisse Änderungen erfahren werden, wenn eine vollständige thermodynamische Analyse der betreffenden Systeme durchgeführt ist, wobei die Entropie-Effekte voll berücksichtigt werden müssen. In diesem Sinne sind die nach-

stehenden Ausführungen als vorläufig und schematisiert aufzufassen.

### A. Solvate und Assoziate in Lösungen niedermolekularer Stoffe.

Bei der Herstellung einer Mischung aus zwei flüssigen Komponenten tritt eine Wärmetönung auf; dieselbe kann positiv oder negativ oder im Grenzfalle Null sein; ihr Vorzeichen und ihre Größe hängen von den Komponenten, von der Zusammensetzung der Mischung, von der Temperatur und vom Druck ab.

Der Vorgang des Auflöses und die ihn begleitende Wärmetönung eines Stoffes Zwei in einen Stoff Eins lassen sich bekanntlich zergliedern: A. in die Schaffung eines passenden „Loches“ in der einen Phase (bestehend ganz oder vorwiegend aus Stoff Eins); hierzu sind Anziehungskräfte zu überwinden, und es ist die Wärme  $\lambda_1$ , eine Art Verdampfungswärme, aufzubringen. B. in dem Entfernen eines Moleküls von Stoff Zwei aus der reinen Phase Zwei, wozu die Verdampfungswärme  $\lambda_2$  aufzubringen ist; C. in dem Eintritt des verdampften Moleküls in das Loch, wobei eine Art Kondensationswärme  $\lambda_3$  frei wird. Wärmeabgabe beim Lösen bedeutet, daß  $\lambda_3$  größer als  $\lambda_1 + \lambda_2$  ist, d. h. daß die Anziehungskräfte zwischen Molekülen verschiedener Art größer als die zwischen Molekülen gleicher Art sind. Bei Wärmeaufnahme sind sie kleiner: die gleichartigen Moleküle ziehen sich stärker an.

Über die Anordnung der Molekeln in der Lösung und die Natur der gelösten Teilchen lassen sich folgende Aussagen an Hand der Wärmetönung machen.