

Zur Kenntnis der Thixotropie.

Von A. Paris.

(Aus dem physik.-chem. Laboratorium der Univ. Tartu).

1. Einleitung.

Die Erscheinung der Thixotropie besteht bekanntlich darin, dass manche Metalloxydsole, die eine bestimmte Menge Elektrolyte, wie KCl, NaCl, NaNO_3 und andere enthalten, zu einem Gel erstarren, und dieses sich durch blosses Schütteln wieder zu einem Sol verflüssigt, das sich abermals innerhalb einer bestimmten Zeit und mit charakteristischer Geschwindigkeit von neuem zum Gel verfestigt. Man kann diese Umwandlung beliebig oft wiederholen. Auf diese eigenartige Eigenschaft mancher Metalloxydsole wurde zuerst von Frl. Schalek und Szegvari (1) hingewiesen und nach einem Vorschlag von Péterfi diese Erscheinung als Thixotropie bezeichnet. Nach neueren Versuchen hat sich erwiesen, dass die Sole mancher organischer Stoffe, wie Dibenzoylcystin, Gelatine auch thixotrop sind (2).

Am eingehendsten ist die Thixotropie an Fe_2O_3 -Solen untersucht worden und dies hauptsächlich von Freundlich und seinen Mitarbeitern. Freundlich und Rawitzer (2) haben gezeigt, dass bei der Thixotropie die Konzentration der Elektrolyte eine sehr wichtige Rolle spielt. Es gibt z. B., unabhängig von der Konzentration an Fe_2O_3 , eine Konzentration von NaCl, etwa 0,175 Mol i. L., durch die im Fe_2O_3 -Sol noch merkliche Thixotropie hervorgerufen wird. Eine obere Grenze für den Salzgehalt des zur thixotropen Umwandlung befähigten Sols steht in Zusammenhang mit der Konzentration an Fe_2O_3 . Bei hohen Elektrolytkonzentrationen können wir in das Gebiet gelangen, wo das Sol „zerstört“ wird und die Erscheinung der Thixotropie zum Verschwinden kommt. Es sei noch hinzugefügt, dass manche organische Stoffe, wie Aminosäuren eine hemmende Wirkung auf die thixotrope Umwandlung ausüben (3, 6, 7, 9). — Wenn wir jetzt nach den Kräften fragen, welche die thixotrope Umwandlung hervorrufen, so sind Meinungen

heäussert worden, es seien das dieselben Kräfte, welche auch die Gelstrukturen bedingen, nämlich, das Zusammenwirken der anziehenden und abstossenden Kräfte. Nach H a b e r (4) sollen diese anziehenden und abstossenden Kräfte von den Ionenhüllen, die die Teilchen umgeben, verursacht sein und zwar dadurch, dass diese Ionenhüllen tief in die Flüssigkeit hineinreichen und bei gewisser Annäherung der Teilchen deformiert werden. Die Folge dieser Deformation ist eine Polarisierung, die nicht nur anziehende Kräfte hervorruft, sondern auch abstossende, weil die deformierten Ionenhüllen ihre ursprüngliche symmetrische Anordnung um die Teilchen wieder anstreben.

Nach Z o c h e r (5) kann man sich von der thixotropen Umwandlung etwa ein folgendes Bild machen. Die die Solteilchen umgebenden Ionenhüllen reichen tief in die intermizellare Flüssigkeit hinein und die anziehenden und abstossenden Kräfte, die zwischen den Teilchen herrschen, sind nicht von solcher Grössenordnung, dass sie die Kräfte der Brown'schen Bewegung überwiegen können, und deshalb bleibt das kolloide Gebilde flüssig. Wenn wir jetzt eine gewisse Menge eines Elektrolyten zufügen, wird die Ionenhülle viel dünner, und die Kraftanhaltungspunkte sind viel näher an die Teilchen gerückt; das Gefälle der Kräfte ist viel steiler und die Kraftwirkungen, die die Teilchen in ihren Gleichgewichtslagen zu halten suchen, entsprechend grösser. Diese Kräfte können jetzt leicht die Kräfte der Brown'schen Bewegung überwiegen, und infolgedessen wird das Sol zum Gel. Diese Umwandlung findet allmählich statt. Es ist anzunehmen, dass die Teilchen sich zunächst nur einzeln soweit genähert haben, dass sich die Gleichgewichtslagen einstellen können. Mit der Zeit nimmt die Zahl der Teilchen, die diese Gleichgewichtslagen eingenommen haben, mehr und mehr zu, und daher wird das Gel immer fester und schwerer zu verflüssigen. Durch das Schütteln werden die Teilchen aus ihren Gleichgewichtslagen entfernt, und das Gel wird zum Sol, bis sich von neuem der Gleichgewichtszustand ausgebildet hat.

2. Über die Kinetik der thixotropen Umwandlung.

Die kinetischen Untersuchungen der thixotropen Umwandlungen beziehen sich alle auf die Bestimmung der Zeit, in welcher ein bestimmter Verfestigungsgrad des zu untersuchenden Systems erreicht ist. Das System wird bei solchen Messungen als fest bezeichnet, wenn eine bestimmte Probe in einem bestimmten Gefäss,

gewöhnlich in einem Probierglas, bei schnellem Umdrehen innerhalb einer bestimmten Zeit keine Änderung der Form mehr zeigt. Die Zeit, nach der das Sol gerade fest geworden ist, bezeichnet man als Erstarrungszeit (E. Z.) und den reziproken Wert derselben als Erstarrungsgeschwindigkeit (k_u). Es ist ja einleuchtend, dass die so ermittelte E. Z. von der Menge und der Form der zu untersuchenden Probe abhängt, und wir können deshalb nur dann die vergleichbaren Werte erhalten, wenn wir die Versuchsbedingungen als gleich halten (3).

Die E. Z. steigt bei konstantem Gehalt des Sols an Fe_2O_3 mit der Konzentration des Elektrolyten und wird endlich unmessbar klein. Was aber den Einfluss des Gehaltes an Fe_2O_3 bei einem konstanten und zwar nicht zu geringen Elektrolytgehalt betrifft, so hat sich ergeben, dass eine Erniedrigung der Fe_2O_3 -Konzentration zunächst eine recht starke Herabsetzung der E. Z. zur Folge hat. Die Konstanz der E. Z. nimmt mit sinkender Fe_2O_3 -Konzentration sehr deutlich ab und schliesslich ist sogar eine Umkehrung dieser Wirkung zu beobachten, nämlich, dass Sole um so schneller zu erstarren scheinen, je weniger Fe_2O_3 sie enthalten. Man muss noch erwähnen, dass eine bestimmte Veränderung der Elektrolytkonzentration die E. Z. dann am stärksten verändert, wenn die Fe_2O_3 -Konzentration möglichst gross ist.

Nach H. Freundlich und A. Rosenthal (5) soll die thixotrope Umwandlungsgeschwindigkeit oder Erstarrungsgeschwindigkeit — k_u der Geschwindigkeit einer langsamen Koagulation gleichen, und man kann aus der von Freundlich gegebenen Formel der langsamen Koagulation den Wert der Erstarrungsgeschwindigkeit — k_u — berechnen. Die Formel von Freundlich lautet:

$$k_u = A_0 \left[v_k e^{-v_k^2} + \frac{1}{2} \sqrt{\pi} - \int_0^{v_k} e^{-v^2} dv \right] \quad (1)$$

wo v_k gegeben ist durch die Beziehung

$$v_k = \lambda_u - \gamma_u c \quad (2)$$

In diesen Formeln bedeuten:

k_u — die Erstarrungsgeschwindigkeit bzw. die Geschwindigkeit der Koagulation,

v — die Geschwindigkeit der Kolloidteilchen oder eine andere nach dem Maxwell'schen Verteilungssatz sich ändernde Grösse,

$\lambda_0, \lambda_u, \gamma_u$ — Konstanten,
 c — die Elektrolytkonzentration.

Die oben angeführte Gleichung (1) für die Erstarrungsgeschwindigkeit wäre von grosser theoretischer und praktischer Bedeutung, wenn uns gelingen würde für alle Grössen der Formel gut begründete Ableitungen aufzustellen. Leider ist dies nicht der Fall. Wir besitzen keine theoretisch gut begründete Formel für die Ableitung der kritischen Geschwindigkeit — v_k und die oben angeführte Formel (2) mit 2 Konstanten ist vielmehr als eine empirische Formel zu betrachten. Zur Zeit können wir nicht von einer allgemeinen Gültigkeit der Freundlich'schen Formel sprechen, da bei der Ermittlung von v_k wir es mit ziemlich bedeutenden Unsicherheiten zu tun haben. Deswegen wenden sich sogar Freundlich und seine Mitarbeiter auch zu anderen Formeln mit rein empirischem Charakter.

Von empirischen Formeln sind zur Kinetik der thixotropen Umwandlung folgende herangezogen worden: die Formel von Paine für langsame Koagulation

$$k_u = \chi c^p \quad (3)$$

und die Formel von Szegvari und Schalek für die Umwandlungszeit

$$\vartheta = e^{-c/k} \quad (4)$$

In diesen Formeln bedeuten:

k_u — die Erstarrungsgeschwindigkeit bzw. Koagulationsgeschwindigkeit,

χ, k, p — die Konstanten,

ϑ — die Umwandlungszeit,

c — die Konzentration des Elektrolyten.

Von empirischen Formeln scheint uns die Formel von Paine eine allgemeinere Bedeutung zu haben als die anderen. Wir finden in der Literatur leider nur eine Versuchsreihe, bei welcher sie angewandt ist, nämlich bei Al_2O_3 -Sol-Gelumwandlung in der Arbeit von H. Freundlich und L. L. Bircumshaw (7). Ausserdem hat J. Jochims (8), ohne irgendwelche Zahlenbeispiele anzuführen, darauf hingewiesen, dass der Zusammenhang zwischen Erstarrungsgeschwindigkeit und Elektrolytkonzentration bei der Thixotropie des V_2O_5 -Sols ebenso durch dieselbe Beziehung gegeben zu sein scheint.

Als weitere Beispiele für die Anwendbarkeit dieser Formel seien hier die Werte für χ angeführt, die nach den Versuchsergebnissen von H. Freundlich und A. Rosenthal (6) ausgewertet sind. In der Tabelle I finden wir Werte, für welche auch die Freundlich'sche Formel gut anwendbar ist; in der Tabelle II sind aber Werte, bei welcher die Freundlich'sche Formel den ganzen Verlauf nicht genügend gut darzustellen erlaubte.

Tabelle I.

Fe_2O_3 -Sol; Elektrolyt: KCl; $p = 9$.

c	ϑ	k_u	χ
0.6852	770	0.00130	0.039
0.7254	465	0.00215	0.039
0.7656	310	0.0032	0.035
0.8060	195	0.0051	0.036
0.8463	115	0.0087	0.040
0.8865	85	0.0120	0.037

Tabelle II.

Fe_2O_3 -Sol; Elektrolyt: NaNO_3 ; $p = 5$.

c	ϑ	k_u	χ
0.6328	370	0.0027	0.027
0.6687	280	0.0036	0.027
0.7045	225	0.0044	0.025
0.7403	170	0.0059	0.026
0.7761	140	0.0071	0.025
0.8120	110	0.0091	0.026
0.8478	90	0.011	0.025
0.9194	60	0.017	0.026

Was aber endlich die Formel von Szegvari und Schalek anbelangt, so sind wir nicht imstande die Allgemeingültigkeit dieser Formel behaupten zu können. Nehmen wir zum Beispiel eine Versuchsreihe aus der Arbeit von Freundlich und Rosenthal, bei welcher die Freundlich'sche Formel und ebenso auch die von Paine sehr gut anwendbar sind, und berechnen die Konstante K nach der Formel von Szegvari und Schalek.

$$\vartheta = e^{-c/k},$$

so erhalten wir folgendes.

Tabelle III.

Fe₂O₃-Sol; Elektrolyt: NaCl.

c	ϑ	k_u	$\alpha = k_u / c^6$	k nach Formel von Szegvari u. Schalek.
0.7761	130	0.0077	0.035	0.159
0.8120	100	0.010	0.035	0.176
0.8478	80	0.013	0.035	0.194
0.8836	60	0.017	0.036	0.216
0.9194	48	0.021	0.035	0.238
0.9552	38	0.026	0.034	0.263

Wir sehen also, dass die Konstante — k nach der Formel von Szegvari und Schalek berechnet, eine deutliche Inkonzanz zeigt. Doch müssen wir betonen, dass Szegvari und Schalek (1) die oben angeführte Formel als eine Annäherungsformel betrachtet haben. Sie sagen:

„Empirisch wird daher in erster Annäherung der Zusammenhang in folgender Form ausgedrückt

$$-k_1 \ln z = c^*$$

— wo k_1 eine Konstante bedeutet. Für die Geschwindigkeitskonstante α des Vorganges, die mit der gemessenen Erstarrungszeit (derselben Probe) umgekehrt proportional ist, erhalten wir demnach

$$\alpha = K_2 e^{c/k_1}$$

wo K_2 eine neue Konstante bedeutet.“

Es ist hier eine Unklarheit bei der Definition des α : man kann α kaum als eine Geschwindigkeitskonstante betrachten, sondern es müsste heissen — die Erstarrungsgeschwindigkeit, also dieselbe Grösse, für welche die Bezeichnung — k_u — gegeben ist. In bezug auf diesen Umstand können wir schreiben

$$k_u = K_2 e^{c/k_1} \quad (5)$$

Über die Anwendbarkeit dieser Formel für die Kinetik der thixotropen Umwandlung scheint kein Zweifel vorhanden zu sein.

3. Über die Festigkeit des bei der thixotropen Umwandlung sich bildenden Fe₂O₃-Gels.

Obwohl wir über die Abhängigkeit der Erstarrungsgeschwindigkeit von der Konzentration des Elektrolyten und der dispersen

*) z — ist die Erstarrungszeit und c — die Elektrolytkonzentration.

Phase (Fe_2O_3) mehr oder weniger im klaren sind, wissen wir über die Festigkeit des bei der thixotropen Umwandlung sich bildenden Gels verhältnismässig noch sehr wenig. Freundlich und Rawitzer (3) haben sich wohl mit mechanischen Eigenschaften der thixotropen Sole befasst und berichten uns manches interessante über die Reissfestigkeit und den Elastizitätsmodul des Sols. Sie bedienten sich hierbei eines Apparates, der dem Couette'schen ähnlich war. Die Ergebnisse dieser Messungen sind nur für einige Sole angeführt und gestatten uns nicht ein klares Bild über die Abhängigkeit der Festigkeit des Gels von der Konzentration des Elektrolyten und des Fe_2O_3 zu schaffen.

In vorliegender Arbeit ist es versucht worden auf andere Weise der Festigkeitsfrage des Fe_2O_3 -Gels näher zu kommen. Wir haben den maximalen Druck (p) in cm der Wassersäule bestimmt, der angewendet werden musste, um die Luft durch eine Kapillare (r ca 0,45 mm) zu pressen, die in der Tiefe von 3 cm in das Gel hineingetaucht war. Bei dieser Methode kommt es darauf an, den Druck (p) zu messen, der nötig ist um eine bestimmte Gelsäule aus der Kapillare zum Fliessen zu bringen. Um vergleichbare Resultate erhalten zu können, ist darauf zu achten, dass die Drucksteigerung gleichmässig, mit einer und derselben Geschwindigkeit geschieht. Die so erhaltenen Druckwerte haben wir auf den Druck bezogen, der im gegebenen Sol zu beobachten ist. Bei unseren Versuchen betrug derselbe ca 7 cm der Wassersäule. Diesen Druck p_0 bezeichnend, sei das Verhältnis p/p_0 als relative Festigkeit des Gels genannt und mit F bezeichnet.

Tabelle IV.

Gehalt an Fe_2O_3 im Gel g/l. L.	Relative Festigkeit — F — bei der Konzentration des KCl als Koagulator:		
	1·33 mol.	0·667 mol.	0·333 mol.
93·17	2·7	4·7	4·1
	2·9	4·9	4·2
74·53	2·5	4·1	3·2
	2·2	3·7	3·2
55·90	2·0	3·4	2·8
	2·2	3·7	2·6
37·27	1·29	1·62	1·09
	1·28	1·56	1·12

In der Tabelle IV sind für einige Fe_2O_3 -Gele die Werte der relativen Festigkeit angeführt.

Aus diesen Versuchsergebnissen ist zu sehen, dass die rel. Festigkeit des Gels von der Konzentration des Elektrolyten und ebenso von dem Fe_2O_3 -Gehalt im Gel abhängt. Bei konstantem Fe_2O_3 -Gehalt steigt die rel. Festigkeit zuerst mit der Konzentration des Elektrolyten bis zu einem gewissen maximalen Wert, und fängt an zu sinken bei weiterer Steigerung der Elektrolytkonzentration. Halten wir aber die Konzentration des Elektrolyten konstant und betrachten wir den Einfluss der Fe_2O_3 -Konzentration auf die relative Festigkeit des Gels, so ergibt sich, dass dieselbe mit der Fe_2O_3 -Konzentration deutlich zunimmt.

Es ist noch hinzuzufügen, dass in analoger Weise wir die Festigkeitsveränderung bei der thixotropen Umwandlung bei einem und demselben Sol verfolgen können: ein solches Beispiel sei hier angeführt.

Tabelle V.

Fe_2O_3 — Gehalt des Sols: 93,17 g i. L.; $\text{KCl} = 0.333$ mol.

Zeit in Min.	Relat. Festigkeit.
0	1
3	1.37
5.8	1.43
12.4	2.23
24.0	2.97
41.0	4.23

Auf Grund des oben Angeführten, können wir erstens die schon von Freundlich und seinen Mitarbeitern erwiesene Tatsache bestätigen, dass die Erstarrungszeit weder durch eine plötzliche Änderung der Festigkeit, noch durch eine schroffe Änderung in der Geschwindigkeit der Verfestigung ausgezeichnet ist. Zweitens lässt sich sagen, dass die Verfestigung nur bis zu einem gewissen Grenzwert geht, und dass die Grenzwertsfestigkeit gewissermassen von der Elektrolytkonzentration und auch von der Fe_2O_3 -Konzentration im Gel abhängt.

4. Über die Natur der thixotropen Umwandlung beim Fe_2O_3 -Sol.

Es ist von Freundlich und seinen Mitarbeitern darauf hingewiesen worden, dass die thixotrope Umwandlung eine grosse Ähn-

lichkeit mit den Koagulationserscheinungen hat. Alle Faktoren, die die Koagulation begünstigen oder benachteiligen, müssen ebenso die thixotrope Umwandlung und deren Geschwindigkeit begünstigen oder benachteiligen. Da bei der Koagulation das elektrokinetische Potential der Solteilchen eine sehr wichtige Rolle spielt, so ist dasselbe auch bei der Thixotropie zu erwarten. Es muss unter geeigneten Konzentrationsbedingungen ein gewisser Bereich für die Grösse des elektrokinetischen Potentials existieren, bei welchem die Thixotropie des gegebenen Systems am besten ausgeprägt ist. Doch ist zu bemerken, dass wir bei Thixotropie und Koagulation nicht von einer vollkommenen Symbasie zu sprechen berechtigt sind. Es ist zweifellos ein Unterschied vorhanden zwischen den Grössen des optimalen elektrokinetischen Potentials der thixotropen Umwandlung und denen der Koagulation.

Das elektrokinetische Potential steht im Zusammenhang mit der Adsorption. Eine Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes hat auch eine Veränderung des elektrokinetischen Potentials zur Folge. Wir können das Adsorptionsgleichgewicht in irgendeinem System ändern durch einen Elektrolytzusatz oder durch Hinzufügen eines Stoffes mit aktiver Oberfläche. Im letzten Falle vollzieht sich im betreffenden System eine Verteilung des Adsorptivs zwischen dem im System vorher vorhandenen Adsorbenten (d. h. Solteilchen) und dem zugefügten Stoff mit aktiver Oberfläche. Infolgedessen ändert sich das elektrokinetische Potential und bei geeigneten Konzentrationsbedingungen können wir auf diese Weise zur vollkommenen Koagulation bzw. zur Thixotropie gelangen. Das durch solche Adsorptionsgleichgewichtsverschiebung beim Fe_2O_3 -Sol eine ausgesprochene Thixotropie hervorgerufen werden kann, haben unsere unten angeführten Versuche auch bestätigt.

Es wurde zu dem Fe_2O_3 -Sol mit verschiedener Konzentration von Fe_2O_3 verschiedene Mengen von Eisenoxyd in Pulver zugefügt, gut durchgeschüttelt und die relative Festigkeit bestimmt. Die zeitliche Zunahme der relativen Festigkeit und der hohe Wert der Grenzwertfestigkeit weist auf eine deutliche Thixotropie hin, wie dies aus folgenden Beispielen zu ersehen ist.

Es hat sich ferner herausgestellt, dass die Thixotropie sehr eng mit den Mengen des zugefügten Eisenoxyds verknüpft ist: grössere Mengen von Fe_2O_3 führen zu vollständiger Koagulation, bei kleineren Mengen könnten wir aber keine deutliche Thixotropie

Tabelle VI.

Konzentration im Sol: 74.53 g/i. L. Fe_2O_3 .

Zugefügte Menge des Fe_2O_3 :			
50 g/i. L.		100 g i. L.	
T in Sek.	F.	T in Sek.	F.
24	2.2	12	2.4
80	2.5	45	2.8
180	3.0	137	3.0
447	4.2	900	3.5
916	5.6	1200	3.5
3600	5.6	—	—

nachweisen. Einige von diesen Versuchsergebnissen seien in der Tabelle VII angeführt.

Tabelle VII.

Gehalt an Fe_2O_3 im Sol g/im Liter	Relative Festigkeit des sich bildenden Systems bei einem Zusatz von Fe_2O_3 in g pro Liter:]				
	100	75	50	41.7	33.3
18.63	vollst. Koag.	—	1.26	—	1.94
37.27	1.6	1.7	5.4	4.6	Keine
	1.3	1.5	5.2	4.6	Thixotr.
74.53	3.5	7.7	5.6	4.8	Keine
	3.6	8.0	5.7	5.0	Thixotr.

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass die relative Festigkeit des Fe_2O_3 -Gels von der Menge des zugefügten Eisenoxyds und ebenso von der Menge des Kolloiden Fe_2O_3 im Sol abhängt. Bei Änderung der Konzentration des kolloiden Fe_2O_3 verschiebt sich das Bereich der maximalen relativen Festigkeit.

Als Ursache der thixotropen Umwandlung des Fe_2O_3 -Sols haben wir im allgemeinen die Adsorptionsgleichgewichtsverschiebung und im Zusammenhang mit dieser die Änderung des elektrokinetischen Potentials angesehen. Über die Adsorptionsgleichgewichtsverschiebung und in Zusammenhang mit dieser die Änderung des elektrokinetischen Potentials in gegebenem Fall scheint kein Zweifel vor-

handen zu sein. Doch müssen wir noch hinzufügen, dass gerade bei solchem Sol wie das Graham'sche Fe_2O_3 -Sol, die Gleichgewichtsverschiebungen bei Fe_2O_3 -Zusatz mehr verwickelter Natur sind, als dass man diese nur durch Adsorptionsgleichgewichtsverschiebung erklären könnte. Die Beständigkeit des Fe_2O_3 -Sols ist bedingt durch das Vorhandensein verschiedener Oxychloride des Eisens, was seinerseits von der Wasserstoffionenkonzentration des Systems abhängt. Das Zufügen von Fe_2O_3 bewirkt eine Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration, und dieser Umstand ruft seinerseits eine Änderung der Stabilitätsbedingungen der Oxychloride des Eisens hervor. Die letzteren werden infolgedessen hydrolytisch weiter gespalten unter Bildung von Verbindungen mehr basischen Charakters. Fassen wir noch ins Auge, dass das Eisenchlorid als ausgesprochen hydrophil und das Eisenoxyd als hydrophob betrachtet werden muss, so stehen die verschiedenen Oxychloride des Eisens hinsichtlich ihres Solvatationsvermögens zwischen dem Eisenchlorid und dem Eisenoxyd. Andererseits wissen wir, dass die Gele zu den Gebilden gehören, die im allgemeinen bei hydrophilen Kolloiden auftreten; ein gewisser Solvatationsgrad der Teilchen ist für die Gelbildung als eine sehr wichtige Bedingung zu betrachten. Wird dieser Solvatationsgrad unter einen gewissen kritischen Wert herabgesetzt, so ist auch die Gelbildung unmöglich. Die desolvatisierende Wirkung der verschiedenen Salze ist im allgemeinen bekannt. Wenn wir die Versuchsergebnisse in der Tabelle IV näher betrachten, so sehen wir deutlich, dass die relative Festigkeit des Fe_2O_3 -Gels nur bei einer gewissen mittleren Salzkonzentration den maximalen Wert zeigt. Höhere und ebenso niedrigere Konzentrationen wirken benachteiligend auf die relative Festigkeit des Gels: erstere wahrscheinlich durch ihre zu starke Desolvation der Teilchen, und letztere durch ihre geringere Desolvation als der optimale Solvatationsgrad es für die Gelbildung erfordert.

Wenn die Wirkung der Elektrolyte bei der thixotropen Umwandlung der desolvatisierenden Wirkung der Salze bei gleichzeitiger Änderung des elektrokinetischen Potentials zugeschrieben werden kann, so ist die Wirkung des Fe_2O_3 -Zusatzes eine Folge der chemischen Prozesse, die in dem System durch diesen Zusatz hervorgerufen werden. Bei Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration entstehen durch Hydrolyse weniger solvatisierte Gebilde, die bei der gewissen Grösse der Solvation und des elektrokinetischen Potentials das Gel bilden.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Kinetik der thixotropen Umwandlung besprochen.
2. Die Festigkeit des bei der thixotropen Umwandlung sich bildenden Gels hängt von der Fe_2O_3 -Konzentration im Gel und von dem Elektrolyten ab.
3. Die thixotrope Umwandlung des Fe_2O_3 -Sols kann hervorgerufen werden nicht nur durch Einwirkung der Elektrolyten auf das Sol, sondern auch durch Zusatz von Fe_2O_3 zum Sol.
4. Bei der thixotropen Umwandlungen scheint der Solvationsgrad und die Grösse des elektrokinetischen Potentials der Teilchen eine sehr wichtige Rolle zu spielen.

Literaturverzeichnis.

1. E. Schalek u. A. Szegvari. Koll.- Zeitschr. 33, 326; (1923).
2. H. Freundlich u. H. A. Abramson. Zeitschr. f. phys. Ch. 131, 278 (1928).
3. H. Freundlich u. W. Rawitzer. Kolloidchem. Beih. 25, 231 (1927)
4. F. Haber. Journ. of the Franklin Instituts, 1925, S. 437.
5. H. Zocher. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Ch. 147, 91, (1925).
6. H. Freundlich u. A. Rosenthal. Koll.- Zeitschr. 37, 129, (1925);
Zeitschr. f. physik. Ch. 121, 463, (1926).
7. H. Freundlich u. L. L. Bircumshaw. Koll.- Zeitschr. 40, 19 (1926).
8. J. Jochims. Koll.- Zeitschr. 41, 215, (1927).
9. H. Freundlich u. K. Söllner. Koll.- Zeitschr. 45, 348, (1928).