

Werte $x = \frac{1}{3}$, $L = 0.801$ ein Wendepunkt auf, und von da an verläuft die Kurve konvex nach abwärts, um sich asymptotisch der Zeitachse anzuschmiegen. Der Unterschied besteht nur darin, daß der Übergang von der Inkubationszeit in die Koagulationskurve hier etwas allmählicher erfolgt als in Paine's Kurven und die scharfe unnatürliche Ecke derselben vermieden.

Wenn man diese wenigen bisher zu Gebote stehenden Kontrollversuche überblickt, gewinnt man wohl den Eindruck, daß die in Rede stehende Verallgemeinerung unserer, den Koagulationsmechanismus auf Brown'sche Bewegungen zurückführenden Theorie dem Wesen der Sache entspricht, und man kann wohl hoffen, daß dieselbe sich als Wegweiser bei weitergehenden Untersuchungen auf diesem bisher der Mathematik ganz unzugänglichen Gebiete nützlich erweisen dürfte.

XXXVII. VERSUCH EINER MATHEMATISCHEN THEORIE DER KOAGULATIONS KINETIK KOLLOIDER LÖSUNGEN.

Zeitschrift für physikalische Chemie, Band XCII, Heft 2. 1917. pp. 129—168.

I. Einleitung.

So sehr auch bis heute die Literatur über Koagulation kolloider Lösungen angewachsen ist, sind doch unsere Kenntnisse betreffs des quantitativen Verlaufs, sowie betreffs des Mechanismus des Koagulationsprozesses äußerst mangelhaft. Die meisten Forscher begnügen sich mit qualitativen Beobachtungen oder stellen ihre Messungsreihen in Tabellen oder Kurvenform ¹⁾ dar, da die mathematische Wiedergabe derselben auf außergewöhnliche Schwierigkeiten stößt.

In den interessanten Arbeiten ²⁾ von S. Miyazawa, N. Ishizaka, H. Freundlich, J. A. Gann wird allerdings eine formelmäßige Zusammenfassung des empirischen Versuchsmaterials, sowie eine Aufklärung desselben nach Analogie mit den Gesetzen der chemischen Kinetik angestrebt. Aber klare Gesetzmäßigkeiten haben sich bisher auf diese Weise nicht ergeben, und wurden sogar gewisse, anfangs aufgestellte Gesetzformeln (Paine, Freundlich und Ishizaka) bei exakterer Prüfung (Freundlich und Gann) als unhaltbar zurückgenommen ³⁾.

¹⁾ Vgl. z. B.: A. Gatecki, Zeitschr. f. anorg. Chemie 74, 174 (1912); Kolloid-Zeitschr. 10, 169 (1912); A. Lottermoser, Kolloid-Zeitschr. 15, 145 (1914); H. H. Paine, Kolloidchem. Beihefte 4, 24 (1912); Kolloid-Zeitschr. 11, 115 (1912).

²⁾ S. Miyazawa, Journ. Chem. Soc. Tokio 33, 1179, 1210 (1912); N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 97 (1913); H. Freundlich u. N. Ishizaka, ebendort 85, 398 (1913); Kolloid-Zeitschr. 12, 230 (1913); J. Gann, Kolloidchem. Beihefte 8, 64 (1916).

³⁾ Siehe Abschnitt VI.

Die Erfolglosigkeit der bisherigen Versuche, auf dem empirisch-induktiven Wege zu einem Verständnis der hier geltenden Gesetze zu gelangen, kann man nun als einen Grund auffassen, einmal den umgekehrten, deduktiven Weg zu betreten und — so gewagt dies auch angesichts der Unkenntnis des inneren Mechanismus der Koagulation scheinen mag — wenigstens gewisse theoretische Leitgedanken auszuarbeiten, welche einen Fingerzeig bei der Bearbeitung dieses Gebietes geben könnten. Im folgenden wird ein derartiges, theoretisches Schema der Koagulationskinetik entwickelt werden¹⁾, welches ich infolge einer Anregung Prof. R. Zsigmondy's ausgearbeitet habe, als derselbe sich im Laufe seiner Untersuchungen über koagulierende Goldlösungen an mich brieflich mit der Frage wandte, ob sich nicht auf Grund einer gewissen, weiterhin zu besprechenden Vorstellungsweise eine mathematische Theorie dieser Erscheinungen entwickeln ließe. Diese Theorie will aber natürlich nicht mit einem Schlage eine definitive Aufklärung des ganzen Koagulationsproblems geben, sondern sie bezweckt vorderhand nur eine mathematische Formulierung des der unmittelbaren Beobachtung zugänglichen Mechanismus dieser Erscheinung. Dabei wird in erster Linie der Grenzfall der von Zsigmondy untersuchten „raschen“ Koagulation ins Auge gefaßt, welcher einer vollständigen Entladung der Kolloidteilchen infolge reichlichen Elektrolytzusatzes entspricht. Es scheint mir aber, daß sich diese Theorie in wenig modifizierter Gestalt auch auf langsame (durch unvollständige Entladung hervorgerufene) Koagulation übertragen läßt, und daß sie ein Mittel bilden dürfte, die komplizierten Vorgänge dieser Art teilweise zu entwirren und die vorher erwähnten experimentellen Untersuchungen theoretisch zu verwerten.

Hiermit kommen wir auf die Frage zurück, warum die empirisch-induktive Methode bisher zu keinem rechten Erfolge geführt hat. Ich glaube, daß dies größtenteils an einem Umstand von prinzipieller Bedeutung liegt: daß in fast allen bisherigen Arbeiten gewisse Größen, wie Zähigkeit, relative Menge der unter bestimmten Bedingungen in Lösung befindlichen Substanz, Lichtdurchlässigkeit, als Maß der Koagulation betrachtet wurden, während es in

Wirklichkeit gar kein exaktes „Maß der Koagulation“ gibt, indem letztere sich gar nicht durch eine einzige Variable darstellen läßt. Jene meßbaren Größen hängen in äußerst verwickelter und größtenteils unbekannter Weise von verschiedenen Variablen, nämlich sowohl von der Anzahl, wie auch von der Größe, Gestalt, Struktur der Kolloidteilchen und der sich allmählich bildenden Aggregate ab, und es ist auch nicht möglich, umgekehrt aus dem resultierenden Gesamteffekt eindeutige Schlüsse auf die Partial-Vorgänge zu ziehen.

Man kann ebenso wenig erwarten, einfache und allgemeine Gesetze für jene Größen zu finden, wie etwa für den Dampfdruck, die Zähigkeit oder die optischen Eigenschaften einer Flüssigkeit, welche aus mehreren gegenseitig in chemischer Reaktion stehen den Komponenten gemischt ist. Einfache Gesetzmäßigkeiten bestehen in letzterem Falle nur für die Änderungen der Moleküllzahlen; ebenso sind sie bei der Koagulation nur für die Änderungen der Anzahlen von Teilchen bestimmter Gattungen zu erwarten, nicht für die dadurch bewirkten Gesamtänderungen gewisser physikalischer Eigenschaften. Von diesem Standpunkt aus wären als rationelles Versuchsmaterial nur direkte, in bestimmten Zeitintervallen vorgenommene Zählungen der Teilchen (der verschiedenen Kategorien) anzusehen, wie sich solche nach Zsigmondy's Methoden an kolloiden Godlösungen ausführen lassen¹⁾. Leider ist die Anwendbarkeit derselben vorderhand auf wenige derartige Fälle beschränkt und mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Doch gelang es Zsigmondy in letzter Zeit, seine Methoden zu vervollkommen, worüber er an anderer Stelle ausführlicher berichtet wird, und ist zu hoffen, daß in Zukunft auf diese Weise ein umfangreicheres, exakt definiertes Versuchsmaterial erhalten werden wird. Vorläufige, von Zsigmondy gültigst mitgeteilte Messungen sollen auch im folgenden den ersten Prüfstein für unsere Theorie bilden, und zwar werden wir sehen, daß sie dieselben in befriedigender Weise wiedergibt. Ebenso wird nachgewiesen werden, daß auch die Hauptresultate der früheren

¹⁾ Die Hauptresultate habe ich in einem von der Wolfskehlstiftung veranstalteten Vortragszyklus in Göttingen mitgeteilt; siehe Physik. Zeitschr. 17, 567, 587 (1916) [p. 530 de ce Volume. Ed.].

¹⁾ Ähnliche Zählungen sind zur Darstellung des Koagulationsverlaufes von J. Reissig [Ann. d. Phys. 27, 186 (1908)] und insbesondere von A. Galetzki [Zeitschr. f. anorg. Chemie 74, 174 (1912); Kolloid-Zeitschr. 10, 169 (1912)] ausgeführt worden. Auf dieselben kommen wir noch in Abschnitt IV zurück.

Arbeiten in ihr eine vollkommene Erklärung finden. Das berechtigt zur Hoffnung, daß sie sich auch bei weiteren derartigen Untersuchungen, wenigstens als vorläufiger Wegweiser nützlich erweisen werde.

II. Physikalische Grundlagen der Koagulationstheorie.

Trotz aller auf diese Untersuchungen verwendeten Mühe mangelt es noch immer an einer klaren Erkenntnis der wirksamen Ursachen, welche Stabilität oder Koagulation bedingen, und es erscheint schwierig, zu entscheiden, welche der so verschiedenartigen, von Kolloidforschern verfochtenen Vorstellungen man als Grundlage der theoretischen Behandlung auszuwählen habe. Deshalb müssen wir uns vor allem über diese Fragen ein Urteil bilden. Das eine wird heute wohl allgemein anerkannt, daß die koagulierende Wirkung des Elektrolytzusatzes bei irreversiblen Hydrosolen auf einem elektrischen Phänomen beruht, welches mit der durch denselben bewirkten, aus elektroosmotischen und kataphoretischen Erscheinungen bekannten Verminderung der Teilchenladung parallel geht und ursächlich eng zusammenhängt. Hardy¹⁾, welcher diesen Zusammenhang zuerst bemerkte, wollte ihn durch eine Schutzwirkung der elektrischen Doppelschicht der Teilchen erklären, indem das Niedersinken der Teilchen kataphoretische „Dorn'sche“ Ströme erzeugen müßte, welche der Bewegung entgegenwirken müßten. Zweifellos besteht tatsächlich ein solcher Effekt, doch kommt er praktisch nicht in Betracht²⁾. überhaupt ist die Fällung, auf welche sich diese Theorie bezieht, offenbar nur ein sekundärer Vorgang, die primäre Ursache desselben, das Zusammenballen der Teilchen, würde aber unerklärt bleiben.

Billiter³⁾ faßt die Koagulation als direkte elektrostatische Anziehungswirkung der Ionen auf die geladenen Teilchen auf. So einfach kann aber der Mechanismus sicher nicht sein, denn da

¹⁾ W. B. Hardy, Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 385 (1900); Proc. Roy. Soc. 66, 110 (1900).

²⁾ Smoluchowski, Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, 1903, p. 182 [Vol. I, p. 403. Ed.]; und d. Artikel „Elektrische Endosmose und Strömungsströme“ in Graetz's Handbuch d. Elektr. II 2 (1914) p. 420.

³⁾ J. Billiter, Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 307 (1903); 48, 513, 542 (1904); 51, 128, 167 (1905).

wären die spezifischen Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Ionen unerklärlich. In Anbetracht der Beweglichkeitsunterschiede müßten sich übrigens die Ionen an die Teilchen anlagern und nicht umgekehrt, und es müßten daselbst elektrische Doppelschichten entstehen, falls solche nicht schon von Anfang an bestanden hätten.

Es ist überhaupt zu betonen, daß man sich die „Teilchenladungen“ nicht, wie dies so häufig geschieht, als isolierte elektrostatische Ladungen — nach Art der Ladung von Nebeltröpfchen in Luft — vorstellen darf, da die Teilchen ja in einem elektrolytisch leitenden Medium eingebettet sind. Was man kurz „Teilchenladungen“ nennt ist die Ladung der Innenbelegung der elektrischen Doppelschicht, welche aber im Ruhezustande durch die entgegengesetzte Ionenschicht in ihrer Wirkung nach außen hin kompensiert wird; Bewegungsvorgänge kommen nur unter gleichzeitiger Verschiebung der beiden Doppelschicht-Belegungen zustande. Angesichts der weitgehenden quantitativen Übereinstimmung der elektroosmotischen und kataphoretischen Erscheinungen mit der Helmholtz'schen Doppelschicht-Theorie, welche eines der wenigen sichergestellten Resultate auf diesem Gebiete bildet, wird man diese Theorie nicht ohne zwingenden Grund verlassen dürfen.

Hiermit ist auch die Unhaltbarkeit der Theorie E. Hatscheks¹⁾ nachgewiesen, derzufolge die Stabilität der Kolloide eine Wirkung der elektrostatischen, einfach nach dem Coulomb'schen Gesetze zu berechnenden Abstoßung der Teilchenladungen wäre, somit nach Maßgabe fortschreitender Entladung der Teilchen sich vermindern müßte. Besäße jedes Teilchen einer kolloiden Öl-Wasser-Emulsion eine freie Ladung von der Größenordnung $44 \cdot 10^{-7}$ elektrostatische Einheit — und zwar ohne kompensierende Gegenladung, wie Hatschek offenbar annimmt, — so wären in einem Trinkglas voll einer derartigen, mäßig konzentrierten Lösung ($3 \cdot 10^{10}$ Teilchen pro ccm) bereits Ladungen von der Größenordnung 10^6 Einheiten vorhanden, welche sämtliche Teilchen sofort an die Außenfläche treiben und überhaupt nach außen hin ganz kolossale elektrostatische Wirkungen ausüben müßten. Hiervon ist keine Spur zu bemerken, die Lösung verhält sich im normalen Zustande nach außen elektrisch neutral. Die Annahme elektrostatischer, über den Teil-

¹⁾ E. Hatschek, Kolloid Zeitschr. 9, 159 (1911).

chenabstand hin wirksamer Fernkräfte ist also gewiß unhaltbar, und wir müssen Kraftwirkungen annehmen, die erst bei unmittelbarer Annäherung der Teilchen merklich werden.

Nach Bredig¹⁾ handelt es sich um eine Erscheinung, welche den Veränderungen der Oberflächenspannung von Quecksilber in folge Polarisierung analog ist; die Ursache der Koagulation wären Kapillarkräfte, welche im isoelektrischen Punkt ein Maximum erreichen. Dann müßte daselbst die Koagulationsgeschwindigkeit allerdings am größten sein, aber die Stabilität der Lösungen unterhalb des Schwellenwertes der Elektrolytkonzentration wäre unbegreiflich. Auch fand R. Ellis²⁾ bei Ölemulsionen keinerlei Zusammenhang mit der Oberflächenspannung; wenn also auch Kapillarkräfte bei diesen Vorgängen gewiß eine bedeutende Rolle spielen dürften, kann doch der Zusammenhang kein unmittelbarer sein.

Einen anderen Gedanken hat Freundlich³⁾ geäußert. Demgemäß wäre die Koagulation durch zufällige Ladungsasymmetrien und dementsprechende Potentialunterschiede der Teilchen bewirkt, welche beim Zusammenstoß der letzteren ein Durchbrechen der trennenden viskosen Flüssigkeitsschicht begünstigen sollten, ähnlich wie (nach Versuchen von Lord Rayleigh und Kaiser) die Vereinigung von Wasserstrahlen, Tröpfchen, Seifenblasen u. dgl. durch Anlegung relativ geringer Potentialunterschiede beschleunigt wird. Die Ursache des letzteren Vorganges ist aber offenbar in der Ansammlung sehr bedeutender entgegengesetzter Ladungen an den beiden Belegungen der dünnen trennenden Luftschicht zu suchen, welche erhebliche, das Durchbrechen der letzteren beschleunigende Druckkräfte hervorrufen kann. Analoge anziehende Wirkungen wären also erst zu erwarten, sobald die zufälligen Asymmetrien einen Vorzeichenwechsel der Ladungen bedingen würden, d. i. in der unmittelbaren Nähe des isoelektrischen Punktes, während nach Powis z. B. Ölemulsionen schon dann zu koagulieren beginnen, wenn die Potentialdifferenz der Doppelschicht noch 0.03 Volt beträgt, also in bezug auf den Normalwert 0.046 Volt sich nur um

¹⁾ G. Bredig, Anorg. Fermente 1901.

²⁾ Ridsdale Ellis, Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 321 (1911).

³⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie 1909, pp. 261, 347; Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 385 (1910). In etwas anderer Weise hat H. Paine diesen Gedanken aufgenommen: Kolloid-Zeitschr. 11, 119 (1912). Siehe auch H. Freundlich u. N. Ishizaka, Kolloid-Zeitschr. 12, 285 (1913).

ein Drittel vermindert hat¹⁾. Unterschiede in der Ladungsgröße bedingen ja an und für sich durchaus keine Vereinigungstendenz, solange das Vorzeichen dasselbe ist, ebenso wie zwischen ein- und mehrwertigen Kationen nicht das mindeste Bestreben einer Vereinigung besteht.

Außerdem scheint mir, daß der dissipative Zähigkeitswiderstand der trennenden Luft oder Flüssigkeitsschicht, welcher in den vorher genannten Erscheinungen zutage tritt, nur bei kinetischen Vorgängen eine Rolle spielen, nicht aber für die Bedingungen eines statischen Gleichgewichtes²⁾ maßgebend sein kann, wie solches wenigstens bei den reversiblen Kolloiden (z. B. Sven Odéns Schwefellösungen) zweifellos besteht. Stabilität und Koagulationsfähigkeit kann also nichts damit zu tun haben.

Die einfachste Annahme wäre vielleicht, daß sich die Teilchen bei genügender Annäherung infolge der Kapillarkräfte anziehen; daß aber eine Vereinigung unter normalen Umständen nicht eintritt, wäre auf eine Schutzwirkung der elektrischen Doppelschicht zurückzuführen, welche man sich nach Art eines Gummipolsters versinnbildlichen kann. Bei Elektrolytzusatz tritt infolge der von Freundlich nachgewiesenen Ionenadsorption eine teilweise oder völlige Entladung der Doppelschicht ein, welche deren Schutzwirkung herabsetzt, so daß dieselbe von einem gewissen Konzentrationsverhältnis an nicht mehr genügt, das Zusammenstoßen und Aneinanderhaften der Teilchen zu verhindern.

Bei Gummiguttlösungen haben Costantin und Perrin³⁾ in ganz exakter Weise nachgewiesen, daß deren Teilchen (Radius 0.35μ) unter normalen Umständen mit einer Abstoßungssphäre von der Größenordnung des 1.7-fachen Teilchenradius umgeben sind. Es ist zu erwarten, daß diese sich bei Elektrolytzusatz verkleinern und schließlich einer Anziehungssphäre Platz machen wird. Wird nämlich die Gummiguttlösung schwach angesäuert (beiläufig 0.01-norm.), so bleiben die Teilchen an der Glaswand haften, sobald sie an dieselbe stoßen; wird sie stärker angesäuert, so vereinigen sie sich auch untereinander zu Aggregaten, sobald sie in Berührung

¹⁾ F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 186 (1914).

²⁾ Die Zähigkeit wirkt nicht nur der Annäherung zweier Teilchen entgegen, sondern ebenso auch deren Entfernung.

³⁾ J. Perrin, Compt. rend. 158, 1168 (1914); R. Costantin, Compt. rend. 158, 1171, 1341 (1914).

geraten. Die „Adagulation“ an der Glaswand, welche von L. Brilouin¹⁾ zum Nachweis der Diffusion benutzt worden ist, halte ich für einen der Koagulation genau entsprechenden eindimensionalen Vorgang.

Bei alledem kommt natürlich außer jenen Kraftwirkungen noch ein dritter Faktor in Betracht, welcher einerseits ein Zusammenstoßen der Teilchen bewirkt, andererseits aber deren dauernder Vereinigung entgegenwirkt, nämlich die molekulare Agitation, die sich unter anderem als Brown'sche Bewegung kundgibt. Doch ist dieser Faktor, wie die statistische Mechanik lehrt, eine konstante (d. h. bei einem bestimmten Kolloid nur von der Temperatur, aber sonst von keinen anderen Umständen abhängige) Größe, welche somit für die durch Elektrolytzusatz hervorgerufene Koagulations-tendenz nicht verantwortlich gemacht werden kann.

Es ist übrigens durch Svedbergs Messungen²⁾ direkt experimentell nachgewiesen worden, daß die Intensität der Brown'schen Bewegung durch Elektrolytzusatz nicht beeinflußt wird. Sie ändert sich erst sekundär, entsprechend dem durch die Koagulation hervorgerufenen Größenwachstum der zur Beobachtung gelangenden Teilchen. Damit ist auch die Unhaltbarkeit jener Theorien erwiesen, welche die Koagulation auf Änderungen der Brown'schen Bewegung zurückführen. Dies bezieht sich auch auf N. Pappadà's Überlegungen³⁾, denen zufolge die Stöße der diffundierenden Ionen eine Hemmung der Brown'schen Bewegung und hierdurch die Koagulation hervorrufen sollten. Daß, wie Pappadà gefunden hat, die Wirksamkeit der einwertigen anorganischen Ionen parallel geht mit ihrer Wanderungsgeschwindigkeit, ist gewiß eine sehr interessante Tatsache, aber sie beweist nichts für jene, überhaupt etwas unklare Theorie; die Molekularkinetik lehrt ja bekanntlich, daß die kinetische Energie aller Anionen, Kationen und neutralen Moleküle gleich groß ist und die Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeiten beruhen auf einem ganz anderen Umstand: den Größenunterschieden der Ionen (samt Wasserhüllen) und ihrem verschiedenen Bewegungswiderstand.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 27, 412 (1912). Vgl. auch Smoluchowski, Wien. Ber. 124, 263 (1915) und den eingangs erwähnten Göttinger Bericht [pp. 422 et 530 du présent Volume. Ed.].

²⁾ The Svedberg, Die Existenz der Moleküle, 1912, p. 105.

³⁾ Vgl. z. B. N. Pappadà, Kolloid-Zeitschr. 9, 265 (1911).

Unsere bisherigen Ausführungen dürften genügen, um die Grundannahme¹⁾ der im folgenden darzulegenden Theorie plausibel zu machen. Handelt es sich nämlich um die bei vollständiger Teilchenentladung eintretende Koagulation, so wollen wir annehmen, daß ein jedes Teilchen von einer gewissen Anziehungssphäre umgeben wird, so daß ein zweites Teilchen seine Brown'schen Bewegungen ungestört ausführt, so lange es sich außerhalb jenes Bereiches befindet, aber sich für immer mit jenem vereinigt, sobald es in seinen Bereich gerät. Es werden also die zweifellos kontinuierlichen Übergänge durch einen diskontinuierlichen Sprung ersetzt; voraussichtlich dürfte dies keine erheblichen Abweichungen nach sich ziehen, während es andererseits die mathematischen Überlegungen sehr vereinfacht, da es dann nicht mehr auf Größe und Verteilung der Kräfte, sondern nur auf die Größe des Attraktionsbereiches ankommt.

Das Problem des inneren Mechanismus der Attraktionskräfte, die Fragen, inwieweit sie kapillarer oder elektrischer Natur sind, wie sie mit der Adsorption der Ionen zusammenhängen usw., werden also hierbei gar nicht berührt. Ihre Lösung bleibt weiterer experimenteller Arbeit und einer zukünftigen Theorie der elektrischen Doppelschichten vorbehalten. Es wird also eine in gewissem Sinne provisorische Theorie formuliert, die nur einen ersten Schritt zur endgültigen Lösung bildet, aber darum nicht weniger berechtigt ist. Ganz ähnlich reden wir ja in der Gastheorie von Molekül- und Atomradien und benutzen diese Begriffe mit Vorteil, obwohl Moleküle und Atome gewiß keine Kugeln, sondern komplizierte, aus Elektronen und „Kernen“ aufgebaute Gebilde sind.

III. Mathematische Theorie der raschen Koagulation.

Die Theorie der bei vollständiger Entladung²⁾ der Doppelschicht eintretenden, kurz gesagt „raschen“, Koagulation soll im folgenden unter der Annahme näher ausgebaut werden, daß es sich um eine kolloide Lösung handelt, die ursprünglich aus lauter gleich großen,

¹⁾ Wie erwähnt, wurde mir dieselbe zuerst brieflich von R. Zsigmondy vorgeschlagen; ich schloß mich diesem Gedanken bereitwilligst an, da er ganz meinen eigenen Anschauungen entspricht, und eine nur wenig Hypothetisches enthaltende Umschreibung der Tatsachen zu sein scheint.

²⁾ Experimentell ist dieser Grenzfall durch die im Abschnitt IV aneinandergesetzten Merkmale charakterisiert.

kugelförmigen Teilchen besteht, deren Anzahl pro Volumeinheit mit ν_0 bezeichnet werde. Infolge des Elektrolytzusatzes, welcher möglichst momentan und gleichförmig in der ganzen Flüssigkeit erfolgen soll, ist im Zeitpunkt $t=0$ ein jedes Teilchen mit einer Anziehungssphäre vom Radius R versehen worden. Es wird von nun an seine Brown'schen Molekularbewegungen nur bis zu dem Zeitpunkt ungestört in normaler Weise ausführen, wo — eben infolge jener Bewegungen — der Mittelpunkt eines anderen Teilchens in seine Anziehungssphäre gelangt. Von diesem Moment an soll das betreffende Paar infolge Zusammenlagerung ein unteilbares Ganze bilden, welches seine Brown'schen Bewegungen mit einer der Vergrößerung des Volumens entsprechenden, verminderten Geschwindigkeit fortsetzt. Durch Angliederung eines weiteren Primärteilchens an das Doppelteilchen kann mit der Zeit ein dreifaches, durch Vereinigung zweier doppelter oder eines dreifachen und eines einfachen ein vierfaches Teilchen entstehen, und in dieser Weise würde der Koagulationsprozeß fortschreiten, bis sich die ganze zerteilte Substanz in eine zusammenhängende Masse verwandelt hat, wenn nicht vorher durch die Schwerkraft eine Sedimentation der Aggregate herbeigeführt würde.

Die zu lösende mathematische Aufgabe besteht in der Berechnung der Zahlen $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \dots$ der zur Zeit t existierenden einfachen, doppelten, dreifachen... Teilchen, auf Grund der Angabe der Größen, welche das ganze System charakterisieren, nämlich der ursprünglichen Anzahl ν_0 , der Größe des Wirkungsradius R und der Geschwindigkeitskonstante D der Brown'schen Bewegung.

Gewisse Schlüsse lassen sich nun ohne spezielle Berechnung, allein auf Grund der Tatsache ziehen, daß der Koagulationsverlauf eine Funktion jener drei Größen sein soll. Aus dem Schema der Dimensionen:

$$\nu_0 \sim l^{-3}; \quad R \sim l; \quad D \sim l^2 t^{-1}$$

ersieht man nämlich, daß die Größe D die einzige ist, welche mit dem Zeitmaßstab zusammenhängt. Da der letztere auf den absoluten Koagulationsverlauf keinen Einfluß haben kann, so muß dieser notwendigerweise eine bloße Funktion des Produktes (Dt) sein. Infolgedessen muß die — bei gegebenen ν_0 und R — zur Erreichung eines gewissen Stadiums der Koagulation erforderliche Zeitdauer umgekehrt proportional der Diffusionskonstante D sein,

Hiermit läßt sich auch der Einfluß der Temperatur abschätzen, falls man annimmt, was die experimentellen Resultate betreffs der Größe R (vgl. den nächsten Abschnitt) nahelegen, daß der Wirkungsradius R von der Temperatur unabhängig ist. Es sollte dann die Koagulationszeit mit Rücksicht auf die Formel ¹⁾:

$$(1) \quad D = \frac{H\theta}{N \cdot 6\pi\mu a}$$

proportional dem Verhältnis μ/θ variieren. Sie wäre also bei Temperaturänderung ungefähr proportional der Zähigkeit des Mediums, was in Übereinstimmung steht mit einigen von Zsigmondy diesbezüglich ausgeführten vorläufigen Versuchen.

Indem wir nun zur wirklichen Berechnung übergehen, wollen wir zuerst eine vereinfachte Aufgabe betrachten, indem wir uns vorstellen, eines der Teilchen werde festgehalten und nur dieses besitze eine Attraktionssphäre, während die übrigen Teilchen untereinander gar nicht koagulieren. Wie groß ist unter diesen Umständen die Wahrscheinlichkeit, daß bis zur Zeit t ein Teilchen sich an das hervorgehobene angelagert habe?

Diese Frage läßt sich am einfachsten auf Grund der Äquivalenz der Brown'schen Molekularbewegung und des Diffusionsmechanismus lösen ²⁾. Der Vorgang, welchen man Diffusion nennt, ist nämlich im Grunde einfach der resultierende Gesamteffekt der Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen. Ein jedes bewegt sich, unabhängig von den übrigen, nach Maßgabe der Verteilungsformel:

$$(2) \quad W(x)dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx$$

welche angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein vom Nullpunkt ausgehendes Teilchen in der Zeit t eine Abszisse $x \dots x+dx$ erreicht, und es läßt sich mathematisch leicht nachweisen, daß diese Bewegungen durchschnittlich zu einer Ausgleichung der Konzentrationsunterschiede führen, welche vollständig in Übereinstimmung mit der üblichen Diffusionstheorie erfolgt. Dabei erweist sich der

¹⁾ Ausnahmsweise möge in dieser Arbeit die absolute Temperatur mit θ bezeichnet werden, um die Zweideutigkeit mit der Koagulationszeit zu vermeiden.

²⁾ Diesbezügliche Einzelheiten in den eingangs erwähnten Göttinger Vorträgen.

Koeffizient D , welcher auch in der bekannten Gleichung für das durchschnittliche Verschiebungsquadrat auftritt:

$$(3) \quad \bar{x}^2 = 2Dt$$

als identisch mit dem Diffusionskoeffizienten des Teilchenschwarms; sein Wert ist im Falle kugelförmiger Teilchen durch die Einstein'sche Formel (1) bestimmt, von der wir später noch Gebrauch machen werden.

Die Voraussetzung, daß die Kugelfläche vom Radius R ein jedes ankommende Teilchen festhalte, können wir offenbar durch die Annahme ersetzen, daß sie vollkommen „adsorbierend“ wirke, d. h. daß an der Kugelfläche R fortwährend die Konzentration Null aufrecht erhalten werde. Es entsteht infolgedessen ein Konzentrationsgefälle in der Umgebung der Kugel, und die im Zeitraum $t \dots t + dt$ durch die Oberfläche der letzteren hindurchdiffundierende Substanz entspricht genau der durchschnittlichen Anzahl der Teilchen, welche infolge ihrer Brown'schen Bewegungen in jenem Zeitraum an die Kugel stoßen und adsorbiert werden. Allerdings gilt die Äquivalenz dieser zwei Größen nur, solange diese „durchschnittliche Anzahl“ sehr klein ist im Verhältnis zur Einheit, da sonst die Möglichkeit einer gleichzeitigen Adsorption mehrerer Teilchen in Betracht käme, welche infolge der gegenseitigen Behinderung derselben anders verlaufen müßte. Sicher ist die Äquivalenz gültig, falls die Anzahl n_0 genügend klein ist; daher nehmen wir vorderhand an, es handle sich um die Wahrscheinlichkeit der Adsorption eines einzigen, irgendwo innerhalb des äußerst großen Volumens V vorhandenen Teilchens.

Nun ist vor allem die Aufgabe zu lösen, die Verteilung einer Substanz zu bestimmen, welche ursprünglich den unendlichen Raum gleichmäßig erfüllt (Anfangskonzentration c), vom Moment $t = 0$ angefangen aber gegen die Kugelfläche $r = R$ diffundiert, woselbst von jenem Zeitpunkt an die Konzentration $u = 0$ aufrecht erhalten wird.

Die Diffusionsgleichung nimmt infolge der Kugelsymmetrie die Gestalt an:

$$(4) \quad \frac{\partial(ru)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(ru)}{\partial r^2}$$

und diese Gleichung wird durch die Funktion:

$$(5) \quad u = c \left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz \right]$$

erfüllt, welche gleichzeitig auch unseren Anfangs und Grenzbedingungen

1. $u = c$ für $t = 0$, $r > R$.
2. $u = 0$ für $r = R$, $t > 0$

Genüge leistet. Daraus ergibt sich die im Zeitraum $t \dots t + dt$ an die Kugel R andiffundierende Menge¹⁾:

$$(6) \quad Jdt = 4\pi DR^2 \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{r=R} dt = 4\pi DRc \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right] dt$$

und die gesamte bis zur Zeit t eingeströmte Menge:

$$(7) \quad M = \int_0^t Jdt = 4\pi DRc \left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right].$$

Im Sinne des vorher Gesagten beträgt also die Wahrscheinlichkeit, daß ein gewisses, im Raume V irgendwo vorhandenes Teilchen sich bis zum Zeitpunkt t an die Kugel angelagert habe (für $c = 1/V$):

$$(8) \quad W_t = \frac{4\pi DR}{V} \left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right].$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß es in den Bereich R nicht eingetreten sei, ist natürlich: $U = 1 - W$, und wenn im ganzen n Teilchen im Raume V vorhanden waren, welche sich unabhängig voneinander bewegten, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß bis zum Zeitpunkt t kein einziges von ihnen in den Bereich R gelangt sei, offenbar gleich:

$$(1 - W)^n$$

was sich für kleine W und große n ersetzen läßt durch: e^{-W} . Da nun n/V gleich der Teilchenzahl pro Volumeinheit n_0 ist, erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, daß in jener Zeit keine Anlagerung

¹⁾ Diese Formel ermöglicht eine Behandlung mancher anderer analoger Fälle; sie gilt beispielsweise für die Wasserdampfmenge, welche sich an einem unter den Sättigungspunkt abgekühlten Wassertropfchen niederschlägt.

eingetreten sei:

$$(9) \quad U_i = e^{-4\pi DR\nu_0(t+2R\sqrt{\eta/\pi D})}.$$

Behufs Vereinfachung der Rechnungen wollen wir in diesen Ausdrücken von nun an das zweite Glied der Klammer weglassen, indem wir annehmen, daß wir den Koagulationsverlauf in solchen Zeitpunkten studieren, wo die Bedingung $t \gg R^2/D$ erfüllt ist. In den später zu besprechenden Versuchen Zsigmondy's betrug die Länge des hierdurch ausgeschlossenen Anfangsstadiums ca. 10^{-3} bis 10^{-4} Sekunden, was die praktische Bedeutungslosigkeit¹⁾ jenes Zusatzgliedes illustriert. Dadurch werden alle Überlegungen erheblich vereinfacht, indem nach (6) zu schließen ist, daß die Wahrscheinlichkeit w einer Anlagerung (pro Zeiteinheit) an die Kugel R konstant ist und gegeben wird durch das Produkt aus $4\pi DR$ und der in ihrer weiteren Umgebung (eigentlich für $r = \infty$) herrschenden Teilchenzahl ν_0 pro Volumeinheit:

$$(10) \quad w = 4\pi DR\nu_0.$$

Würden wir nun anstatt eines einzigen hervorgehobenen Teilchens eine Anzahl ν_0 derartiger, als Kondensationskerne wirksamer Teilchen ins Auge fassen (welche sich aber gegenseitig nicht beeinflussen dürften, also in relativ großen Entfernungen voneinander sein müßten), so wäre zu schließen, daß zur Zeit t die Anzahl der darunter noch frei gebliebenen einfachen Primärteilchen ν_1 beträgt:

$$(11) \quad \nu_1 = \nu_0 e^{-4\pi DR\nu_0 t}$$

und die Anzahl der im Zeitraum dt stattfindenden Anlagerungen wäre:

$$-d\nu_1 = 4\pi DR\nu_0 \nu_1 dt,$$

¹⁾ Die Vernachlässigung des Zusatzgliedes ist offenbar auch für Fälle gestattet, wo die Zahl ν_0 zeitlich variabel ist, falls die Änderung von ν_0 genügend langsam erfolgt, d. h. falls sie gering ist innerhalb der Zeitdauer R^2/D . Im folgenden wird davon stillschweigend Gebrauch gemacht; es erfordert dies, daß die reziproke Koagulationszeit

$$\frac{1}{T} = 4\pi DR\nu_0$$

sehr klein sei im Vergleich zu D/R^2 , was darauf hinauskommt, daß $4\pi R^2\nu_0 \ll 1$ sei, eine Bedingung, die höchstens für äußerst konzentrierte Lösungen ungünstig sein dürfte.

d. h. die prozentuale Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen¹⁾ wäre gegeben durch:

$$(12) \quad -\frac{d\nu_1}{\nu_1} = 4\pi DR\nu_0 dt.$$

Letzteres ist also die Anzahl der an ein Primärteilchen durchschnittlich im Zeitraum dt anstoßenden Teilchen, falls man voraussetzt, daß jenes Primärteilchen festgehalten wird, und daß in seiner weiteren Umgebung die anfänglich gegebene Teilchenzahl ν_1 aufrecht erhalten wird.

Man könnte nun versuchen, daraus in einfacher Weise die wirkliche Veränderungsgeschwindigkeit der Zahl der Primärteilchen zu bestimmen, indem man die allmähliche Abnahme derselben in dem Ausdrucke auf der rechten Seite der Gleichung (12) berücksichtigt, d. h. indem man ν_0 durch ν_1 ersetzt. Auf diese Weise würde die charakteristische Reaktionsgleichung zweiter Ordnung resultieren:

$$(13) \quad \frac{1}{\nu_1} \frac{d\nu_1}{dt} = -4\pi DR,$$

welche das Integral ergäbe:

$$(14) \quad \nu_1 = \frac{\nu_0}{1 + 4\pi DR\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + \frac{t}{T}}.$$

Der zeitliche Verlauf würde also in sehr einfacher Weise von einem einzigen Koeffizienten:

$$(15) \quad T = \frac{1}{4\pi DR\nu_0}$$

¹⁾ Hiermit ist die vorher berührte Schwierigkeit beseitigt, welche die Möglichkeit mehrfacher Anlagerungen betraf. Es wäre tatsächlich — in Übereinstimmung mit dem Früheren — nicht genau richtig, die Wahrscheinlichkeit w für eine Anlagerung an ein Teilchen schlechtweg allgemein gleich $4\pi DR\nu_0$ [Gleichung (10)] zu setzen, da die Äquivalenz des Anlagerungsprozesses und des Diffusionsprozesses im Falle mehrfacher Anlagerungen gestört ist. Es besteht aber vollständige Äquivalenz für jene Kondensationskerne ν_1 , welche bis zum gegebenen Momente noch keine Anlagerung erfahren haben, und das gibt gerade jene Wahrscheinlichkeit, die uns interessiert, wenn es sich um die Verminderung der Zahl der Primärteilchen handelt. Mit anderen Worten: die Formel (10) ist genau richtig, wenn man sie auf das Stattfinden einer erstmaligen Anlagerung an das hervorgehobene Teilchen bezieht.

abhängen, welchen wir fortan kurz als „Koagulationszeit“ bezeichnen werden. An dieser Rechnung sind aber noch zwei wesentliche Verbesserungen anzubringen, und zwar mit Rücksicht auf:

1. die Eigenbewegung des hervorgehobenen Teilchens,
2. den koagulierenden Einfluß der mehrfachen Teilchen.

Da das augenblicklich in Betracht gezogene Teilchen nicht unbeweglich ist, sondern seine Brown'schen Bewegungen in ganz analoger Weise ausführt wie die übrigen Teilchen, muß man bei Verlegung des Koordinatenanfangspunktes in seinen Mittelpunkt die übrigen Teilchen die wirklichen Relativbewegungen ausführen lassen.

Nun kann man leicht nachweisen, daß die relative Bewegung zweier Teilchen, welche unabhängig voneinander Brown'sche Molekularbewegungen nach Maßgabe der Diffusionskonstanten D_1 , D_2 ausführen, wiederum eine Brown'sche Molekularbewegung ist, und zwar eine solche, die durch eine Diffusionskonstante $D_1 + D_2$ charakterisiert ist. Denn die Wahrscheinlichkeit, daß die nach Ablauf der Zeit t erreichte Verschiebung aus der Ruhelage $\xi \dots \xi + d\xi$ betrage, resultiert als Produkt der voneinander unabhängigen Wahrscheinlichkeiten, daß ein Teilchen sich um x , das andere um $\xi + x$ verschoben habe, welche sich laut Gleichung (2) darstellen, als:

$$W(\xi)d\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x) dx W(\xi+x) d\xi = \\ = \frac{d\xi}{4\pi t \sqrt{D_1 D_2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4D_1 t}} e^{-\frac{(\xi+x)^2}{4D_2 t}} dx = \frac{e^{-\frac{\xi^2}{4(D_1+D_2)t}}}{2\sqrt{\pi(D_1+D_2)t}} d\xi.$$

Für die Relativbewegung gilt also dieselbe Formel (2), wie für die absolute Bewegung, aber mit einem Koeffizienten $D_1 + D_2$ anstatt D . Handelt es sich, wie im vorliegenden Falle, um gleichartige Teilchen, so ist $D_1 = D_2$ und die Berücksichtigung der beiderseitigen Bewegungen muß also den Koeffizienten D auf das Doppelte erhöhen. Mithin wäre die Abnahme der Zahl der einfachen Primärteilchen durch die Formel gegeben:

$$(16) \quad v_1 = \frac{v_0}{1 + 8\pi D R v_0 t} = \frac{v_0}{1 + \frac{2t}{T}}$$

Nach Analogie mit den Gleichungen der chemischen Kinetik

konnte man wohl eine Gleichung dieser Gestalt von vornherein erwarten, falls man, wie wir es bisher taten, nur die Vereinigung der Primärteilchen untereinander in Betracht zieht, da ein solcher Prozeß ganz einer bimolekularen Reaktion entspricht. Nun bleibt aber zu berücksichtigen, daß eine Abnahme der Primärteilchen auch durch Zusammentreffen mit zwei-, drei- und mehrfachen Teilchen erfolgt, und zwar werden die betreffenden Glieder analog Gleichung (10) durch Glieder von der Form $4\pi D_{1n} R_{1n} v_n$ gegeben sein, wobei D_{1n} eine Abkürzung ist für $D_{1n} = D_1 + D_n$ und R_{1n} den Radius der Wirkungssphäre bedeutet, welche dem Anziehungsgebiet zwischen einem einfachen und einem n -fachen Teilchen entspricht. Im ganzen resultiert also für die Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen die Gleichung:

$$(17)_1 \quad \frac{1}{4\pi} \frac{dv_1}{dt} = -D_{11} R_{11} v_1^2 - D_{12} R_{12} v_1 v_2 - D_{13} R_{13} v_1 v_3 - \dots$$

Andererseits gelten analoge Verhältnisse auch für das allmähliche Verschwinden der Doppelteilchen; aber bei diesen ist überdies auch die positive Bildungsgeschwindigkeit in Rechnung zu stellen, indem aus je zwei verschwindenden Einzelteilchen ein doppeltes entsteht:

$$(17)_2 \quad \frac{1}{4\pi} \frac{dv_2}{dt} = \frac{1}{2} D_{11} R_{11} v_1^2 - D_{12} R_{12} v_1 v_2 - D_{22} R_{22} v_2^2 - D_{23} R_{23} v_2 v_3 \dots$$

Dreifache Teilchen bilden sich bei jedem Zusammentreffen eines einfachen mit einem doppelten:

$$(17)_3 \quad \frac{1}{4\pi} \frac{dv_3}{dt} = D_{12} R_{12} v_1 v_2 - D_{13} R_{13} v_1 v_3 - D_{23} R_{23} v_2 v_3 - \dots$$

Vierfache Teilchen entstehen sowohl durch Vereinigung zweier doppelter, wie eines einfachen und eines dreifachen:

$$(17)_4 \quad \frac{1}{4\pi} \frac{dv_4}{dt} = \frac{1}{2} D_{22} R_{22} v_2^2 + D_{13} R_{13} v_1 v_3 - D_{14} R_{14} v_1 v_4 - \dots \text{ usw.}$$

Eine exakte Weiterführung der Rechnung wird nun dadurch unmöglich gemacht, daß die D_{ik} und R_{ik} für mehrfache Teilchen nicht exakt berechenbar sind, da dieselben ja keine Kugelgestalt besitzen. Man muß sich daher mit einer gewissen Annäherung begnügen, indem man für die betreffenden Ausdrücke — mit Ausnahme des $D_{11} R_{11}$ — plausible vereinfachende Annahmen einführt.

Beschränkt man sich auf das Anfangsstadium der Koagulation, wie dies bei den Messungen Zsigmondy's der Fall war, so hat übrigens eine dadurch bedingte Ungenauigkeit wenig zu bedeuten, da anfangs der Einfluß der mehrfachen Teilchen überhaupt wenig ausmacht.

Wir wollen also auch mehrfache Teilchen näherungsweise als Kugeln betrachten und wollen annehmen, daß der Wirkungsradius derselben dem Kugelradius proportional ist; letztere Annahme wird durch die später darzulegenden experimentellen Resultate nahegelegt, denen zufolge R_{11} sich von der Größenordnung des Kugeldurchmessers ergab. Treffen nun zwei Kugeln von verschiedenen Radien zusammen, so ist die natürlichste Annahme — analog wie bei der Betrachtung der molekularen Zusammenstöße in der Gastheorie: —

$$R_{ik} = \frac{1}{2}(R_i + R_k).$$

Ist R gleich dem Kugeldurchmesser, so heißt das, daß die Teilchen sich bei Berührung anziehen. Da nun laut (1) die Diffusionskonstanten den Teilchenradien umgekehrt proportional sind, gilt:

$$(18) \quad D_{ik} R_{ik} = \frac{1}{2} (D_i + D_k) (R_i + R_k) = \frac{DR(R_i + R_k)^2}{2 R_i R_k}.$$

Für gleiche Radien $R_1 = R_2$ folgt also derselbe Wert:

$$D_{ik}R_{ik} = 2DR,$$

welcher von vornherein für $D_{11} R_{11}$ angenommen war, und man überzeugt sich, daß die Größenordnung des betreffenden Ausdrucks auch bei einigermaßen verschiedenem Radienverhältnis die gleiche bleibt. Somit wollen wir zur Vereinfachung der Rechnung sämtliche Koeffizienten γ_i):

$$(19) \quad 4\pi D_{ik} R_{ik} = 8\pi DR = 2\alpha$$

setzen und erhalten derart das Gleichungssystem :

¹⁾ Streng genommen wäre allerdings die gegenseitige Anlagerungsgeschwindigkeit ungleicher Teilchen größer als jene gleich großer Teilchen, was vielleicht in Betracht kommen könnte, falls man es von vornherein mit einem Gemisch von Teilchen sehr bedeutender Größenunterschiede zu tun hat. Betreffs der Modifikationen in Fällen, wo die Beziehung (19) nicht gültig ist, vgl. auch p. 621.

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_1}{dt} &= -v_1^2 - v_1 v_2 - v_1 v_3 - v_1 v_4 - \dots \\ \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_2}{dt} &= \frac{v_1^2}{2} - v_1 v_2 - v_2^2 - v_2 v_3 - \dots \\ \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_3}{dt} &= v_1 v_2 - v_1 v_3 - v_2 v_3 - v_3^2 - \dots \\ \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_4}{dt} &= \frac{v_2^2}{2} + v_1 v_3 - v_1 v_4 - v_2 v_4 - \dots \end{aligned} \right.$$

Dieses läßt sich trotz seiner komplizierten Gestalt ganz überraschend leicht integrieren. Wenn nämlich zur Abkürzung für die augenblickliche Gesamtzahl aller Teilchen die Bezeichnung:

$$(21) \quad v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + \dots = \Sigma v$$

eingeführt wird, so nimmt jenes System die Gestalt an:

$$(22) \quad \begin{cases} \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_1}{dt} = -v_1 \Sigma v \\ \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_2}{dt} = \frac{v_1^2}{2} - v_2 \Sigma v \\ \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_3}{dt} = v_1 v_2 - v_3 \Sigma v \\ \dots \dots \dots \\ \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_k}{dt} = \frac{1}{2}[v_1 v_{k-1} + v_2 v_{k-2} + v_3 v_{k-3} + \dots v_{k-1} v_1] - v_k \Sigma v \end{cases}$$

und durch Summierung sämtlicher Gleichungen erhält man die Differentialgleichung für Σv :

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d \Sigma v}{dt} = - (\Sigma v)^2,$$

aus welcher nunmehr folgt:

$$(23) \quad \Sigma v = \frac{v_0}{1 + \alpha v_0 t} = \frac{v_0}{1 + 4\pi D R v_0 t} = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{T}}$$

Mit Hilfe dieses Ausdruckes können nun die übrigen Gleichungen sukzessive integriert werden:

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} v_1 &= \frac{v_0}{[1 + \alpha v_0 t]^2} = \frac{v_0}{[1 + 4\pi DR v_0 t]^2} = \frac{v_0}{\left[1 + \frac{t}{T}\right]^2}, \\ v_2 &= v_0 \frac{\alpha v_0 t}{[1 + \alpha v_0 t]^3}, \\ v_3 &= v_0 \frac{[\alpha v_0 t]^2}{[1 + \alpha v_0 t]^4}, \\ v_k &= v_0 \frac{[\alpha v_0 t]^{k-1}}{[1 + \alpha v_0 t]^{k+1}}. \end{aligned} \right.$$

Es läßt sich leicht a posteriori nachweisen, daß die allgemeine Gleichung (22) durch letzteren Ausdruck erfüllt wird, sowie daß tatsächlich die Summierung der Teilchenzahlen den Ausdruck (23) ergibt.

Unserer vervollständigten Rechnung zufolge muß also nicht die Zahl der Primärteilchen, sondern die Gesamtzahl aller Teilchen Σv nach Maßgabe der einfachen Reaktionsgleichung zweiter Ordnung (23) abnehmen. Die Zahl der Primärteilchen nimmt somit wesentlich rascher ab, so daß sie nach Ablauf der Koagulationszeit $T = \frac{1}{\alpha v_0}$ nur noch ein Viertel der Anfangszahl v_0 beträgt. Die Zahl der Doppelteilchen wächst dagegen von Null an, und zwar anfänglich am raschesten, und erreicht zur Zeit $\frac{1}{2}T$ den Maximalwert $v_2 = \frac{1}{2}v_0$, worauf sie wieder in beschleunigtem Maße abnimmt und sich endlich asymptotisch der Null nähert. Die dreifachen, ... k -fachen Teilchen haben anfangs verschwindend kleine Bildungsgeschwindigkeit, ihre Anzahlen erreichen sukzessive immer geringere Maximalwerte:

$$v_k = 4v_0 \frac{(k-1)^{k-1}}{(k+1)^{k+1}}$$

in immer weiter entlegenen Zeitpunkten:

$$t = \frac{k-1}{2} T.$$

Die graphische Darstellung (Fig. 1) der relativen Teilchenzahlen

$$\frac{\Sigma v}{v_0}, \frac{v_1}{v_0}, \frac{v_2}{v_0}, \frac{v_3}{v_0}$$

in Abhängigkeit von der Zeit t/T , gibt ein recht übersichtliches Bild des ganzen theoretisch vorauszusehenden Koagulationsvorganges.

Wird also die Zeit im Maßstab der Koagulationszeit T als Einheit aufgetragen, so sind die in Relativwerten der Teilchenzahlen ausgedrückten Koagulationskurven von der Art und Größe der Teilchen, von der Konzentration der Lösung, der Art des Mediums

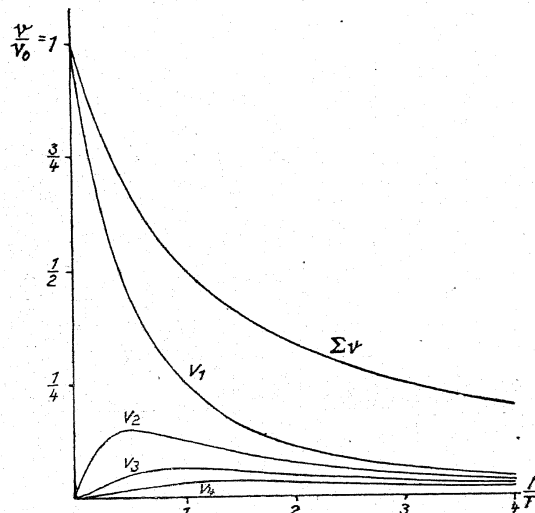


Fig. 1.

der Temperatur usw. unabhängig, vorausgesetzt natürlich, daß es sich um kugelförmige Teilchen handelt. In praktischer Hinsicht ist hierbei der Umstand bemerkenswert, daß sich die Koagulationszeit T einer gegebenen Lösung durch Verdünnen derselben beliebig verlängern läßt, trotzdem es sich um „rasche“ Koagulation handelt, da T der Größe v_0 umgekehrt proportional sein muß, ferner, daß T auch in hohem Maße von der Art der Teilchen und des Mediums abhängig ist.

IV. Vergleich mit Zsigmondy's Messungen.

Den Anlaß zum Ausbau der vorstehenden Theorie hatten, wie erwähnt, gewisse Messungen Zsigmondy's gebildet, bei welchen das Fortschreiten der Koagulation in sehr homogenen, kolloiden Goldlösungen unter Einwirkung starken Elektrolytzusatzes quantitativ verfolgt wurde. Die Bedeutung des letzteren Umstandes wird durch einige, mir von Zsigmondy mitgeteilte Beobachtungen erläutert, denen zufolge zur Erzielung eines bestimmten, durch den Farbenumschlag Rot-Violettrot äußerlich gekennzeichneten Koagulationsgrades folgende Zeiten T bei verschiedenen NaCl Konzentrationen c erforderlich waren:

c	5	10	20	50	100	150	200	300	500 ¹⁾	Millimol i. Liter
$T > 150$	12	7.2	7	7	6	6.5	7.5	7	7	Sekunden

Da zu den eigentlichen Messungen eine Konzentration von 100 Millimol verwendet wurde, beziehen sich jene Versuche auf die „rasche“ Koagulation, bei welcher die Geschwindigkeit des Prozesses von der Konzentration unabhängig erscheint. Durch letzteren Umstand unterscheiden sich dieselben also sehr wesentlich von früheren analogen Untersuchungen J. Reissigs und A. Galecki's²⁾, bei welchen der mehrere Tage dauernde, durch geringen Elektrolytzusatz bewirkte Koagulationsprozeß mittels Teilchenzählungen verfolgt wurde.

Ein anderes Unterscheidungsmerkmal gegenüber den bisherigen Untersuchungen ist die durch die Herstellungsart bedingte große Gleichförmigkeit der Kolloidteilchen und die Abwesenheit amikroskopischer Ultrateilchen; dasselbe ist für die Anwendbarkeit unserer Theorie sehr wichtig, da sonst die scheinbare Vermehrung der Teilchenzahl infolge Zusammenlagerung unsichtbar kleiner Teilchen zu sichtbaren im ersten Stadium ins Gewicht fallen würde. Auch aus dem Grunde war die Gleichförmigkeit sehr erwünscht, weil sie eine Unterscheidung der Teilchen ermöglicht, indem sich die Zählungen nicht auf die Gesamtzahl, sondern auf die Kategorie der einfachen grünen Primärteilchen bezogen, welche sich in homoge-

¹⁾ Die Abweichungen von 7 Sek. bei 50 bis 500 Millimol liegen innerhalb der Beobachtungsfehler. Bei sehr hohem Elektrolytgehalt wurde infolge Zähigkeitserhöhung eine Verlangsamung der Koagulation beobachtet.

²⁾ Loc. cit., p. 181.

nen Lösungen von den weit heller und in anderer Farbe leuchtenden Doppelteilchen und mehrfachen Teilchen leicht unterscheiden lassen.

Angesichts der Raschheit, mit welcher unter solchen Umständen die Koagulation erfolgte, war ein besonderer Kunstgriff nötig, um die Zählungen zu ermöglichen, und zwar bestand er darin, daß der Koagulationsprozeß nach einem gewissen Zeitraum durch Vermischung mit einem kräftig wirkenden Schutzkolloid unterbrochen wurde, worauf die Auszählung der Teilchen unter dem Ultramikroskop vorgenommen werden konnte.

Zsigmondy sieht die bisher ausgeführten Messungen nur als vorläufige an. Da sie aber bis jetzt das einzige uns auf diesem Gebiete zur Verfügung stehende Material bilden, welches sich seiner Natur nach zu einem direkten Vergleich mit einer rationellen Koagulationstheorie eignet und welches einen Anhaltspunkt geben kann, ob sich die Koagulation durch den von uns vermuteten Mechanismus erklären läßt, mögen die betreffenden Versuchsreihen hier ausführlich wiedergegeben und vom Standpunkt unserer Theorie diskutiert werden. Hierbei sind die Zeiten in Sekunden angegeben, die Zahlen ν_1 in willkürlichem Maße; mit Hilfe des Wertes für $t=0$ wurden außer denselben die nach Formel (24), zu berechnenden Werte der reziproken Koagulationszeit:

$$(25) \quad \frac{1}{T} = 4\pi DR\nu_0 = \frac{1}{t} \left[\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu_1}} - 1 \right]$$

ermittelt und in der dritten Reihe zusammengestellt; in der vierten Reihe finden sich die sodann nach (24), mit Hilfe des Mittelwertes von $1/T$ zurückberechneten ν_1 -Werte.

Versuch D.			
$\nu_0 = 0.80 \cdot 10^{10}$; $r = 13.4 \cdot 10^{-7}$ cm.			
t	ν_1	$\frac{1}{T}$	ν_1 ber.
0	1.93	—	1.93
2	1.42	(0.083)	1.71
10	1.17	0.0286	1.14
20	0.75	0.0302	0.76
30	0.52	0.0309	0.53
Mittel: $\frac{1}{T} = 0.0299$; $\frac{R}{r} = 1.40$.			

Versuch E.

$$\nu_0 = 0.552 \cdot 10^{10}; \quad r = 24.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

t	ν_1	$\frac{1}{T}$	ν_1 ber.
0	1.97	—	1.97
2	1.35	(0.105)	1.65
5	1.19	(0.058)	1.31
10	0.89	0.0490	0.93
20	0.52	0.0475	0.54
40	0.29	0.0403	0.25

$$\text{Mittel: } \frac{1}{T} = 0.0456; \quad \frac{R}{r} = 3.12.$$

Versuch F.

$$\nu_0 = 0.27 \cdot 10^{10}; \quad r = 24.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

t	ν_1	$\frac{1}{T}$	ν_1 ber.
0	1.97	—	1.97
3	1.56	(0.040)	1.76
20	1.02	0.0195	1.04
40	0.66	0.0183	0.64
40	0.76 (?)	(0.0153)	0.64
60	0.44	0.0187	0.44
80	0.49 (?)	(0.0126)	0.31

$$\text{Mittel: } \frac{1}{T} = 0.0188; \quad \frac{R}{r} = 2.63.$$

Den Umstand, daß die Werte für 2, 3, 5 Sekunden so bedeutend aus der Reihe herausfallen, könnte man dadurch zu erklären versucht sein, daß wir in unserer Theorie eine gewisse Näherung eingeführt haben, welche insbesondere das erste Anfangsstadium beeinflusst. Doch erscheint eine solche Erklärung unstatthaft, da eine Kontrolle mit Hilfe der angeführten Bedingung lehrt, daß der Fehler hier ganz unmerklich sein muß. Der wahre Grund der Abweichung dürfte wohl darin liegen, daß die Vermischung der Flüssigkeit mit dem Schutzkolloid und das Inwirkungtreten desselben doch eine gewisse Zeit erfordert, welche bei so kurz dauernden Versuchen schon merklich in Betracht kommt, so daß der tatsächliche Zustand der Lösung einem späteren Moment entsprach als die angegebenen Zeitpunkte. Aus diesem Grunde wurden jene Werte bei der Mittelbildung des Koeffizienten $1/T$ unberücksichtigt

gelassen, ebenso wie die zwei stark herausfallenden Werte der letzten Versuchsreihe, deren einer auch von Zsigmondy als fraglich bezeichnet wurde. Mit diesen Ausnahmen stimmen sonst, wie man sieht, die rückwärts berechneten Verhältniszahlen ν_1 in recht befriedigender Weise mit den experimentell ermittelten Werten überein.

Nun ist noch eine andere Prüfung unserer Theorie möglich, da man aus den T -Werten auf Grund der experimentell gegebenen ν_0 -Werte auch quantitative Schlüsse über die Größe der von uns angenommenen Wirkungssphären R ziehen kann. Aus (1) und (15) erhält man nämlich für das Verhältnis des Wirkungsradius R zum Teilchenradius r [ou *a. Ed.*]:

$$(26) \quad \frac{R}{r} = \frac{N}{H\theta} \frac{3\mu}{2\nu_0 T}.$$

Die hiernach berechneten Werte R/r schwanken in jenen Versuchsreihen von 1.40 bis 3.12. Würde $R/r = 2$ sein, so würde dies bedeuten, daß die Teilchen sich erst bei unmittelbarer Berührung anziehen. Es zeigt sich also, daß jene Goldkörnchen bei vollständiger elektrischer Entladung, in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen, relativ kleine Wirkungssphären besitzen. Kleinere Werte als 2 würde allerdings unsere bisherige Theorie überhaupt nicht zulassen, da die Mittelpunkte der Teilchen sich nicht auf geringere Distanz nähern können als der Teilchendurchmesser beträgt. Doch werden wir weiterhin sehen, daß scheinbar auch kleinere Werte jenes Verhältnisses zum Vorschein kommen können, falls nämlich die Voraussetzung nicht richtig ist, daß bei jedem Zusammentreffen sofortige Vereinigung der Teilchen eintritt.

Ob dies die Erklärung des im Versuch D berechneten R -Wertes ist, oder ob da zufällige experimentelle Fehlerquellen mitgespielt haben, wage ich nicht zu entscheiden. Es wird erst ein ausführlicheres Versuchsmaterial das Gesetz erkennen lassen, welches den Zusammenhang zwischen der Größe der Wirkungssphäre, dem Teilchenradius, der Elektrolytkonzentration usw. ausdrückt. Jedenfalls können Zsigmondy's Versuche als ein direktes Zeugnis dafür angesehen werden, daß die hier entwickelte Diffusionstheorie der Koagulation in ihren wesentlichen Zügen der Wirklichkeit entspricht.

V. Theorie der langsamen Koagulation.

Obwohl unsere Theorie ursprünglich nur auf den von Zsigmondy experimentell untersuchten Grenzfall der „raschen“ Koagulation zugeschnitten ist, kann sie doch leicht so erweitert werden, daß sie auch Erscheinungen der „langsamen“ (bei geringem Elektrolytzusatz eintretenden) Koagulation formell darstellen könnte, vorausgesetzt, daß man sich auf Betrachtung des Vorganges beschränkt, wie er in größerer Entfernung vom Gleichgewichtszustand stattfindet. Natürlich wird erst eine Vergleichung mit diesbezüglichen experimentellen Messungen entscheiden können, ob eine solche Erweiterung sich praktisch bewährt, ob also die zugrunde gelegte Annahme den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Diese einfache Erweiterung unserer Theorie besteht darin, daß wir uns vorstellen, im Falle unvollständiger Entladung der Doppelschicht seien die Anziehungskräfte der Wirkungssphäre so weit abgeschwächt, daß von den unmittelbaren Zusammenstößen der Teilchen nur ein gewisser — von der Elektrolytkonzentration abhängiger — Bruchteil eine sofortige Verbindung derselben bewirkt. Dann übersieht man leicht, daß alle Formeln (24) auch für die langsame Koagulation gültig bleiben, falls man darin einfach $\alpha = 4\pi RD$ ersetzt durch:

$$\alpha = 8\pi r D \epsilon = \frac{4}{3} \frac{H\Theta}{N} \frac{\epsilon}{\mu}$$

wo ϵ einen der Größe jenes Bruchteiles entsprechenden Zahlenkoeffizienten bedeutet. Der quantitative Verlauf der Koagulation wäre also auch hier durch die Kurven der Fig. 1 bestimmt; sie wären also für alle Konzentrationen des Kolloids und des Elektrolyts affin, d. h. sie ließen sich dadurch zur Deckung bringen, daß man als Ordinaten die relativen Teilchenzahlen und als Abszissen die Zeiten, und zwar letztere in dem von ϵ und ν_0 abhängigen Maßstab der Koagulationszeiten:

$$(27) \quad T = \frac{3}{4} \frac{N\mu}{H\Theta\epsilon\nu_0}$$

aufträgt. Dabei ist wohl zu beachten, daß das Ähnlichkeitsgesetz weit allgemeiner ist als die spezielle Gestalt der Formeln (23) und (24). Auch wenn die Teilchen eine andere als Kugelgestalt hätten,

müßte die Ähnlichkeit in bezug auf beide Variablen ϵ und ν_0 bestehen, obwohl dann die Gestalt der Koagulationskurven von jener der Fig. 1 verschieden sein könnte. Dies ersieht man am besten direkt aus den Differentialgleichungen (17), welche nun die allgemeine Gestalt annehmen würden:

$$\frac{d\nu_k}{dt} = \epsilon \sum_1 A_{ik} \nu_i \nu_k - \epsilon \sum_2 B_{ik} \nu_i \nu_k,$$

wobei die erste Summation sich auf die Bildung, die zweite auf das Verschwinden der betreffenden Teilchenkategorie bezieht, während die Koeffizienten A_{ik} , B_{ik} irgend welche Funktionen der Größe, Gestalt und der Indizes i , h , k sein mögen.

Führt man die neuen Variablen

$$\epsilon \nu_0 t = \vartheta; \quad \frac{\nu_k}{\nu_0} = n_k \text{ usw.}$$

ein, so erhalten dieselben die Gestalt:

$$\frac{dn_k}{d\vartheta} = \sum_1 A_{ik} n_i n_k - \sum_2 B_{ik} n_i n_k,$$

welche von ν_0 , ϵ unabhängig ist, also die Reduzierbarkeit der verschiedenen Koagulationskurven auf ein und dasselbe Kurvensystem ausdrückt, welches übrigens von (24) merklich abweichen könnte.

Die Ähnlichkeit der für bestimmten Elektrolytgehalt, aber verschiedene Kolloidkonzentrationen geltenden Kurven würde selbst dann noch bestehen bleiben, wenn der Wirksamkeitsfaktor ϵ selber eine Funktion der Indizes i , k wäre, d. h. wenn beispielsweise größere, aus vielen Teilchen bestehende Komplexe eine verhältnismäßig größere Koagulationswirkung hätten als die Einzelteilchen¹⁾, wobei aber dann der Koagulationsverlauf für verschiedene Elektrolytarten und Elektrolytmengen ein unähnlicher wäre. Die Möglichkeit eines solchen Verhaltens ist nicht ganz von der Hand zu weisen; im Bereich der reversiblen Koagulationserscheinungen (z. B. Sven Odén's Schwefelsole) ist derartiges sicher festgestellt, allerdings gehen letztere weit über den Rahmen dieser Theorie hinaus, doch könnten vielleicht auch hier derartige Komplikationen auf-

¹⁾ Analoge Verhältnisse würden in dem früher besprochenen Falle der raschen Koagulation bestehen, falls der Wirkungsradius R der als annähernd gültig angenommenen Beziehung (19) nicht Genüge leistet.

treten, namentlich bei Vorgängen, welche vom Bereich der raschen Koagulation weit entfernt sind¹⁾.

Bei allen bisherigen Überlegungen ist übrigens eine stillschweigende Voraussetzung gemacht: daß der Elektrolytgehalt, welcher die Größe des ϵ bedingt, selber während des Prozesses keine merkliche Änderung erfahre. Wahrscheinlich dürften die Ähnlichkeitsgesetze auf die Fälle einzuschränken sein, in welchen die Ionenmenge, welche durch die koagulierenden Teilchen adsorbiert wird, verschwindend gering ist im Verhältnis zu der in Lösung bleibenden Menge derselben. Gemäß H. R. Kruyt und J. van der Spek und J. Gann²⁾ wäre dies für die schwach koagulierenden, also vor allem die einwertigen anorganischen Ionen gültig, während die stark koagulierenden, mehrwertigen und organischen Ionen im allgemeinen auch stark adsorbiert werden, also einen abweichenden Verlauf der Koagulation hervorrufen. Solche verschiedenartige Komplikationen des Koagulationsverlaufs sind insbesondere in Gann's später zu besprechender Arbeit zutage getreten.

Da die theoretisch rationellste Methode der Teilchenzählungen³⁾ bisher auf diesem Gebiete nicht derart angewendet worden ist, daß ein direkter Vergleich mit unserer Theorie möglich wäre, müssen wir im folgenden das mittels anderer Methoden gewonnene Material zum Vergleich heranziehen. Diesbezüglich kommen vor allem zwei Methoden in Betracht.

VI. Vergleich mit H. Paine's Messungen.

Das soeben theoretisch abgeleitete Ähnlichkeitsgesetz ist zuerst von H. Paine als Resultat seiner experimentellen Messungen in

¹⁾ Möglicherweise gehören hierher auch gewisse, von G. Wiegner [Kolloid-Zeitschrift 8, 227 (1911)] und A. Gałęcki (a. a. O.) an inhomogenen Kolloiden gemachte Beobachtungen, wonach sich kleinere Teilchen lieber an größere anlagern würden als an gleich große. Inwiefern diese Beobachtung einem allgemeinen Gesetz entspricht, wäre übrigens noch durch genaue Kontrolle des Inhomogenitätsgrades festzustellen, da ja die Art des Vorganges in einer Mischung zweier Teilchenarten offenbar in hohem Grade von den Teilchenzahlen der beiden Arten abhängen muß.

²⁾ H. R. Kruyt u. J. van der Spek, Versl. Akad. Amsterdam 1915, p. 1104; J. Gann, Kolloid-Beihfte 8, 113 (1916).

³⁾ Die in anderer Hinsicht interessante Arbeit A. Gałęcki's kommt hier aus dem oben berührten Grunde (Ungleichförmigkeit der Teilchen) nicht in Betracht.

einer sehr bemerkenswerten Arbeit¹⁾ ausgesprochen worden. Paine studierte den Verlauf der Koagulation von Bredig'schen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Solen, indem er eine gewisse Zeit nach Vermischung mit dem Elektrolyten eine Probe entnahm und die bis dahin koagulierten Teilchen durch gelindes Erhitzen ausschied (heiße Methode), oder indem er das Abscheiden mittels mäßigen Umrührens bewerkstelligte (kalte Methode) und sodann in beiden Fällen den in Lösung gebliebenen Kupfergehalt analytisch bestimmte. Er fand, daß die „Koagulationskurven“ zusammenfielen, falls als Ordinaten der nicht koagulierte Gehalt (in Bruchteilen des Anfangsgehaltes ausgedrückt) und als Abszissen die Zeiten, in einem gewissen Verhältnis verkürzt oder vergrößert, aufgetragen wurden. Die zur Fällung eines gewissen Bruchteiles der Anfangsmenge erforderlichen Zeiten waren umgekehrt proportional dem Anfangsgehalt an Kolloid und einer gewissen, zwischen 5 und 6 schwankenden Potenz der Elektrolytkonzentration c in der Lösung. Dies stimmt genau mit unseren Schlüssen überein, wenn wir den Wirkungskoeffizienten ϵ proportional c^5 oder c^6 annehmen. Dieses Potenzgesetz, welches allerdings auch Freundlich und Ishizaka und Gann in anderen Fällen mit gewisser Näherung bestätigt fanden, kann übrigens nicht allgemeine Gültigkeit besitzen, denn bekanntlich bewirkt der Elektrolyt unterhalb eines gewissen Schwellenwertes überhaupt keine Koagulation und andererseits wird wieder bei wachsender Menge desselben sehr bald der Zustand der vollständigen Entladung erreicht, wo die Koagulationszeit von der Elektrolytkonzentration gar nicht mehr wesentlich²⁾ beeinflusst wird. Der so auffallend hohe Exponent des Potenzgesetzes drückt nur die Tatsache aus, daß der Vorgang in einem gewissen Bereich für Änderungen von c so äußerst empfindlich ist.

Es wäre äußerst wichtig, die Abhängigkeit des Wirkungskoeffizienten ϵ von der Elektrolytkonzentration im ganzen Gebiet der letzteren experimentell festzustellen, was durch jene Ähnlichkeitsgesetze in einfacher Weise ermöglicht ist. Damit wäre eine Frage, welche bis jetzt durch Angabe von Schwellenwerten, Fällungs-

¹⁾ H. Paine, Kolloidchem. Beihefte 4, 24 (1912); Kolloid-Zeitschrift 11, 115 (1912).

²⁾ Auch bei eventuell eintretender Umladung würde das Potenzgesetz nicht für den ganzen Koagulationsverlauf gültig sein.

werten u. dergl. in recht roher Weise beantwortet wird, exakt gelöst.

Paine's Messungen ergaben überdies noch ein recht merkwürdiges Ergebnis: daß nämlich nach dem Zusetzen des Elektrolytes eine gewisse, recht beträchtliche „Inkubationszeit“ verstreicht, während welcher gar keine sichtbare Wirkung eintritt, bis dann plötzlich starke Koagulation einsetzt und später allmählich abnehmend verläuft. Die betreffende Kurve P (Fig. 2) erinnert an autokatalytische Vorgänge und tatsächlich haben Freundlich und seine Mitarbeiter, Lottermoser u. a. in dem Koagulationsprozeß einen autokatalytischen Vorgang vermutet, eine Anschauungsweise, auf welche wir später noch zurückkommen werden.

Der von uns angenommene Mechanismus hat mit Autokatalyse gar nichts zu tun und auf den ersten Blick scheint die Existenz der Inkubationszeit mit unserer Theorie unvereinbar zu sein. Betrachten wir aber den Mechanismus der „kalten“ Methode Paine's genauer, welche auf Abscheidung des Koagulums durch Umrühren beruht, und versuchen wir, den Einfluß der Bewegung abzuschätzen, indem wir annehmen, die Lösung sei in „lamellarer“ Strömung parallel zu X entlang der YZ -Ebene begriffen. Infolge der gegenseitigen, scherenden Verschiebung der Flüssigkeitsschichten müßten dann Zusammenstöße zwischen den suspendierten Teilchen entstehen, selbst wenn dieselben keine Brown'schen Bewegungen ausführen würden, und zwar kann deren Häufigkeit schätzungsweise ermittelt werden, indem man sich ein Teilchen im Koordinatenanfang unbeweglich denkt, mit einer seinem Durchmesser R gleichen Wirkungssphäre versehen, während die übrigen Teilchenmittelpunkte mit Relativgeschwindigkeiten verschoben werden, welche den Abständen der betreffenden Schichten proportional sind. Beträgt das Geschwindigkeitsgefälle $\partial u/\partial z$, so ist $z \partial u/\partial z$ die Geschwindigkeit der Schicht $z \dots z + dz$, von welcher der Teil

$$2 dz \sqrt{R^2 - z^2}$$

in den Bereich der Wirkungssphäre gehört; die Anzahl der pro Sekunde die Wirkungssphäre durchstoßenden Teilchen wird also gegeben durch:

$$n = 4 \frac{\partial u}{\partial z} \nu \int_0^R z \sqrt{R^2 - z^2} dz = 4 \frac{\partial u}{\partial z} \nu R \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi = \frac{4}{3} R^3 \nu \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Die relative Wirkung der Bewegung, im Verhältnis zur koagulierenden Wirkung der Brown'schen Molekularbewegung, (10) und (19), ist also ihrer Größenordnung nach bestimmt durch den Ausdruck:

$$(28) \quad \beta = \frac{1}{6\pi} \frac{\partial u}{\partial z} \frac{R^2}{D} = \frac{4r^3 \mu}{H\theta} \frac{\partial u}{\partial z} \frac{1}{N}.$$

Es hängt also die koagulierende Wirkung des Umrührens in erster Linie von der Teilchengröße ab. Nehmen wir z. B. für Zsigmondy's Goldlösungen ($r = 2.4 \cdot 10^{-6}$ cm) ein Geschwindigkeitsgefälle $\partial u/\partial z = 1$ an, so würde sich β von der Größenordnung 10^{-5} ergeben, aber schon für $r = 1 \mu$ würde $\beta = 1$ folgen. Man kann also wohl kurz sagen: mäßiges Umrühren ist ohne jeden Einfluß auf die Koagulation der Amikronen und Submikronen, aber es vergrößert in außerordentlichem Maße die Koagulationsgeschwindigkeit der mikroskopischen Teilchen. Letztere werden somit durch Umrühren sehr rasch gefällt, während die Submikronen in Lösung verbleiben.

Die von Paine beobachtete Inkubationszeit wäre also als Zeitdauer anzusehen, welche verstreichen muß, bevor sich Teilchen von einem gewissen mikroskopischen Größengrad in merklicher Anzahl bilden¹⁾. Um sich eine wenn auch rohe Vorstellung vom quantitativen Verhalten zu bilden, nehmen wir an, das Umrühren bewirke Fällung aller Teilchen, welche aus mehr als k Primärteilchen bestehen, wobei k eine große Zahl ist. Die Menge der in Lösung bleibenden Substanz würde dann gemäß unseren Formeln (24) proportional sein mit dem Ausdrücke:

$$y = \nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 + \dots + k\nu_k = 1 - \left(\frac{t}{t+T}\right)^k \left[1 + \frac{kT}{t+T}\right],$$

welcher für große Werte der Zahl k und des Verhältnisses t/T übergeht in:

$$(29) \quad \text{Lim } y = 1 - \left(1 + \frac{1}{x}\right) e^{-\frac{1}{x}},$$

wenn die Größe t/T mit x bezeichnet wird. Die (punktierte) Kurve

¹⁾ Ähnliche Vermutungen, in weniger bestimmter Form geäußert, finden sich auch bei Paine.

y (Fig. 2) hat in der Tat einen etwas ähnlichen Verlauf wie die von Paine gezeichnete (P), wenn auch die scharfe Ecke etwas abgerundet erscheint, und durch einen der Abszisse $x = 1/3$ entsprechenden Wendepunkt ersetzt ist. An eine quantitative Übereinstimmung in allen Einzelheiten ist bei einer derartigen Abschätzung natürlich nicht zu denken, aber so viel kann man wohl sagen, daß sich die Existenz der Inkubationszeit und der allgemeine Verlauf der Erscheinung nach unserer Theorie ganz ungezwungen erklären.

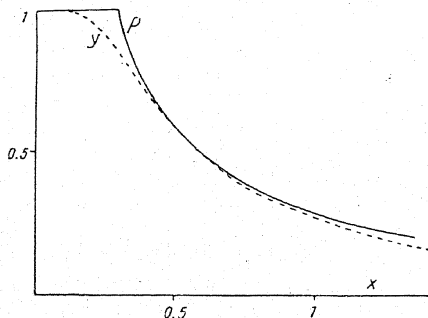


Fig. 2.

VII. Vergleich mit Viskositätsmessungen.

Die Methode, nach welcher die meisten der eingangs erwähnten Untersuchungen über Koagulationskinetik ausgeführt wurden, besteht in der Messung der sukzessiven Zunahme der Zähigkeit der koagulierenden Lösung. Anfänglich schien es, als ob die Resultate derselben im allgemeinen zu ähnlichen Schlüssen führten wie jene der Arbeit Paine's. Freundlich und Ishizaka bestätigten nämlich den zweiten Teil des Ähnlichkeitsgesetzes, indem die Kurven, welche für koagulierendes $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Zeit ausdrücken, für verschiedene Elektrolytkonzentrationen bei gegebenem Kolloidgehalt affin waren, in der Art, wie dies auch unsere „einfachste“ Theorie erwarten läßt. Durch die schöne, noch viel ausführlichere Untersuchung desselben Gegenstandes von Gann ist diese Behauptung allerdings etwas eingeschränkt worden, indem die Ähnlichkeit sich auf die einwertigen,

schwach koagulierenden Elektrolyte beschränkt, während die mehrwertigen Elektrolyte individuelle Unterschiede aufweisen, welche mit deren starker Adsorbierbarkeit zusammenhängen dürften oder auch vielleicht auf einer Abhängigkeit des Koeffizienten ε von der Teilchengröße beruhen könnten.

Was aber noch wichtiger ist, der erste Teil des Ähnlichkeitsprinzips wäre zufolge Gann's Messungen ¹⁾ überhaupt unzutreffend, indem für verschiedenen Kolloidgehalt keine Ähnlichkeit der betreffenden Viskositätskurven besteht; insbesondere verschiebt sich der Wendepunkt jener Kurven mit zunehmender Kolloidkonzentration immer mehr gegen den Anfangspunkt zu und wird bei stärkerer Konzentration ganz unmerklich. Es gelingt auch nicht, jene Kurven durch eine einheitliche empirische Formel darzustellen. Während Freundlich und Ishizaka Gleichungen der Gestalt:

$$(30) \quad \frac{dx}{dt} = kt(1 + bx)(1 - x)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = k't(1 + b'x)(1 - x)$$

benutzten, finden Gann und Freundlich, daß dieselben für einen größeren Bereich der Zähigkeitsänderung unzureichend sind, und verwenden für den Anfang jedes Versuches, von ca 10 bis 60% Viskositätsänderung (also mit Ausschluß des ersten Stadiums) eine autokatalytische Gleichung erster Ordnung:

$$(31)_1 \quad \frac{dx}{dt} = k_1(1 + b_1x)(1 - x),$$

dagegen für den späteren Verlauf eine analoge Gleichung zweiter Ordnung:

$$(31)_2 \quad \frac{dx}{dt} = k_2(1 + b_2x)(1 - x)^2,$$

bzw., bei höheren Konzentrationen, die einfache Reaktionsgleichung zweiter Ordnung:

$$(31)_3 \quad \frac{dx}{dt} = k''(1 - x)^2.$$

Dabei treten aber, selbst in den betreffenden beschränkten Anwendungsgebieten fast für jede Kurve beiderseitige, bis über 20% betragende Schwankungen der Konstanten k auf. Dieselben scheinen

¹⁾ Vgl. insbesondere pp. 85–89 und pp. 108–114.

sonst wenig von der Konzentration abzuhängen, aber eine formelmäßige Zusammenfassung des ganzen, auf verschiedene Konzentrationen bezüglichen Materials wird gar nicht versucht.

Auf die Frage nach der mathematischen Darstellung jener Kurven werden wir noch zurückkommen, aber vor allem müssen wir uns klar werden: warum versagt hier das Ähnlichkeitsgesetz bei Veränderung der Konzentration? Die Antwort ist gemäß dem im I. Abschnitt Gesagten sehr naheliegend: weil die Viskosität ¹⁾ kein direkter Maßstab für den Koagulationsprozeß ist.

Würde die Zähigkeit einer Suspension von Teilchen gewisser Art proportional mit der Anzahl derselben zunehmen, so wäre die relative Viskositätsänderung, bezogen auf Anfangs- und Endzustand der Koagulation als Endpunkte:

$$x = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_{\infty} - \mu_2},$$

zwar nicht als rationelles Maß, aber doch als Kennzeichen des augenblicklichen Koagulationszustandes für verschieden konzentrierte Lösungen brauchbar. Nun gilt aber die Proportionalität der Viskositätsänderung mit dem Gehalt nur für sehr verdünnte Lösungen und ist bei größerer Konzentration ein rascherer Anstieg derselben außer Zweifel ²⁾. Es folgt dies sowohl aus theoretischen Überlegungen, wenn Einstein's diesbezügliche Annäherungsrechnung auf die höheren Glieder der Entwicklung ausgedehnt wird, wie auch direkt aus experimentellen Arbeiten verschiedener Forscher. So findet man auch aus den von Gann angegebenen relativen Viskositätswerten der koagulierten Lösungen, daß das Verhältnis der Zähigkeitszunahme $\mu - \mu_0$ zum Gehalt g (die Zahlen der dritten Reihe der nebenstehenden Tabelle) fortwährend steigt:

g	0	1·1	1·5	2·0	2·5	3·0	4·0
$\frac{\mu}{\mu_0}$	1·000	1·260	1·429	1·575	1·837	2·175	2·897
$\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0 g}$	—	0·236	0·286	0·287	0·335	0·392	0·474

¹⁾ Gewisse Zweifel diesbezüglich scheinen auch Gann und Freundlich aufgestiegen zu sein. Dazu kommt noch die große Verschiedenheit der Resultate, welche bei koagulierenden Kolloiden mittels der verschiedenen Methoden erhalten werden (vgl. Gann's Arbeit).

²⁾ Vgl. Smoluchowski, Kolloid-Zeitschrift 18, 190 (1916) [p. 520 du présent Volume. Ed.].

Während also bei genügend verdünnten Zerteilungen kugelförmiger starrer Teilchen die Einstein'sche Formel:

$$(32) \quad \mu = \mu_0 \left[1 + \frac{5}{2} \varphi \right]$$

gelten sollte, welche die Viskosität μ als Funktion des Volumens φ ausdrückt, welches die in 1 cem der Lösung befindlichen Teilchen einnehmen, kommen bei größeren φ -Werten die höheren Potenzen von φ , welche in jener Formel noch hinzuzufügen sind, sehr wesentlich in Betracht. Es ist also die relative Zähigkeitszunahme $(\mu - \mu_0)/\mu_0$ eine vorderhand unbekannte Funktion $F(\varphi)$ des „wirksamen Volumens“ φ .

Daß während der Koagulation überhaupt eine Zähigkeitszunahme stattfindet, rührt offenbar davon her, daß Teilchenaggregate ein größeres Volumen einnehmen (dasselbe „stabilisieren“) als die Teilchensubstanz selbst, daß also das φ -Volumen sich vergrößert, in dem Maße als einfache Teilchen verschwinden und vielfache Teilchen auftreten. In dem Augenblicke, wo für zwei Lösungen die Verhältnisse der Teilchenzahlen

$$\frac{v_2}{v_1}, \frac{v_3}{v_1}, \dots, \frac{v_k}{v_1}$$

gleich sind, müssen also ihre wirksamen Volumina φ im Verhältnis des Substanzgehaltes, also auch der anfänglichen Teilchenzahlen v_0 , stehen. Da andererseits jene Verhältnisse v_1/v_1 usw. gemäß den Formeln (24) gewisse Funktionen der Zeit und des Parameters

$$\frac{1}{T} = \frac{4H\Theta}{3N\mu} \varepsilon v_0$$

sind, folgt, daß die Viskosität als Funktion der Zeit und der Anfangskonzentration des Kolloids gegeben sein wird durch einen Ausdruck von der Form:

$$(33) \quad \mu = F[v_0 \Phi(v_0 t)].$$

Es müssen also sämtliche Viskositätskurven zusammenfallen, wenn man die Viskosität ausdrückt als Funktion des Produkts aus der ursprünglichen Teilchenzahl und dem augenblicklichen Wert des auf ein Teilchen entfallenden „wirksamen Volumens“

$$\frac{\varphi}{v_0} = \Phi,$$

welches wir kurz als „reduziertes“ Volumen bezeichnen wollen. Dieses ist wieder eine Funktion des Produktes aus der Zeit und der ursprünglichen Teilchenzahl ν_0 , welches man als „reduzierte“ Zeit ϑ bezeichnen könnte.

Ein systematisches Versuchsmaterial sollte die empirische Ermittlung jener unbekannten Funktionen F und Φ ermöglichen, und dies habe ich an den von Gann angegebenen Tabellen 14—21 auszuführen versucht, indem ich die Funktion F in der annähernden Form:

$$F(\varphi) = \mu_0 [1 + \alpha \varphi + \beta \varphi^2]$$

annahme und dieselbe für den Koagulationsendzustand, als Funktion der relativen Werte des wirksamen Endvolumens $\nu_0 \Phi(\nu_0 t_\infty)$ — welche ja dem Gehalte proportional sein müssen — mittels der für die zwei Gehalte 1.1 g und 4 g angegebenen Endwerte μ_∞ berechnete. Es ergab sich:

$$\alpha = 0.146; \quad \beta = 0.082.$$

Diese Berechnungsart wäre ganz gerechtfertigt, wenn die betreffenden μ_∞ -Werte wirklich vollständiger Koagulation entsprochen hätten; nun aber ist zu bedenken, daß man beim Gehalt 1.1 g fast viermal so lange zu warten hat als beim Gehalt 4 g, damit entsprechende Koagulationszustände erreicht werden. Aus dem Vergleich der provisorischen Zähigkeitskurven [ausgedrückt in φ als Funktion von ϑ] ersieht man, daß zur Zeit $t = 90$ Minuten beim Gehalt 1.1 noch nicht der Endwert von φ , sondern erst 0.893 desselben erreicht waren. Führt man eine dementsprechende Korrektur in die Berechnung ein, so ergibt sich die Funktion F in der Form:

$$(34) \quad F = \mu = \mu_0 [1 + 0.198 \varphi + 0.069 \varphi^2].$$

Auf Grund dieser Formel habe ich in den von Gann angegebenen Tabellen für jeden Zähigkeitswert μ das zugehörige wirksame Volumen φ berechnet und die durch den Gehalt g dividierten Zahlen φ — welche somit relative Werte des reduzierten Volumens Φ bilden — mit den zugehörigen Werten der reduzierten Zeiten ϑ zusammengestellt. Es zeigte sich, daß trotz der enormen Verschiedenheiten in den für verschiedene Konzentrationen geltenden Zähigkeitskurven für alle sehr nahe dieselbe Abhängigkeit zwischen dem reduzierten Volumen Φ und der reduzierten Zeit ϑ besteht. Als Beispiel seien die zwei extremen, auf den Gehalt 1.1 und 4.0 be-

züglichen Tabellen angeführt (wobei die Zähigkeiten durch die direkt beobachteten Ausflußzeiten ersetzt sind).

G e h a l t: 1.1 g			
t	μ	ϑ	Φ_{rel}
0	52.4	0	0.138
2	53.0	2.2	0.135
5	54.4	5.5	0.297
10	57.0	11	0.470
15	59.2	16.5	0.615
22	60.6	24.2	0.698
30	61.8	33.0	0.767
40	62.8	44.0	0.825
50	63.2	55.0	0.845
60	63.6	66.0	0.867
75	63.9	82.5	0.884
90	64.0	99.0	0.888

G e h a l t: 4.0 g			
t	μ	ϑ	Φ_{rel}
0	56.7	0	0.125
2	77.7	8	0.421
5	109.0	20	0.721
10	119.6	40	0.805
15	125.8	60	0.852
22	129.8	88	0.881
30	132.0	120	0.896
40	135.4	160	0.921
60	139.2	240	0.946
180	147.2	720	1.000

Nur die auf den Gehalt 2.0 g bezügliche Versuchsreihe fällt aus dem regelmäßigen Bilde erheblich heraus (wie übrigens schon in der Tabelle p. 628 ersichtlich), was wohl einer zufälligen Fehlerquelle zuzuschreiben ist. Die graphische Darstellung der auf die

Werte des Gehaltes 1.1, 1.5, 2.5, 3.0, 4.0 g bezüglichen Φ , ϑ Werte (Fig. 3) führt uns den Grad der Ähnlichkeit noch besser vor.

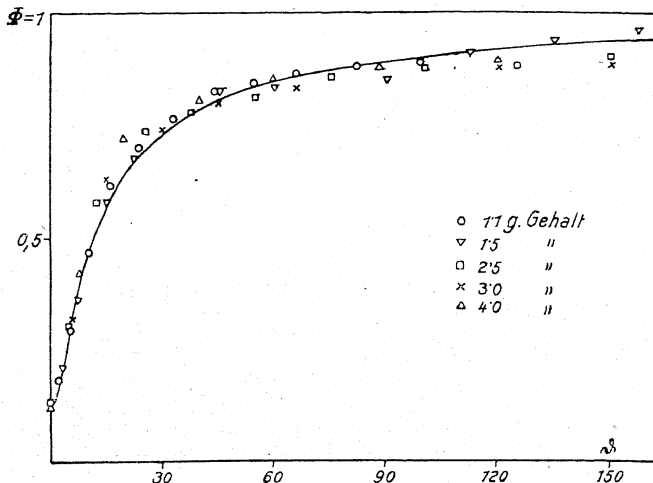


Fig. 3.

gen. Als angenäherter empirischer Ausdruck jenes Zusammenhanges ist in dieselbe auch die Kurve:

$$(35) \quad \Phi = 0.131 + 0.869 \left[\frac{\vartheta}{\vartheta + 3.94} \right]^3$$

eingezeichnet, auf welche wir sofort zu sprechen kommen.

Mit Aufwand größerer Rechenarbeit ließen sich die Koeffizienten in den beiden empirischen Formeln gewiß noch passender bestimmen, so daß die noch bestehenden Abweichungen verringert würden, aber auch so dürfte diese Zusammenstellung genügen, um die Existenz des theoretischen Ähnlichkeitsgesetzes klarzulegen, welche in den direkten Viskositätskurven bis zur Unkenntlichkeit verhüllt war.

Als Detail, welches in der Figur nicht zur Geltung kommt, sei noch bemerkt, daß die angenommene gemeinsame reduzierte Kurve

(35) im ersten Augenblick horizontal verläuft, dann rasch ansteigt und für den Wert $\vartheta = 3.94$ einen Wendepunkt besitzt. Sie erinnert also wirklich an autokatalytische Reaktionskurven, und es scheint dies die in neuerer Zeit so häufig geäußerte Ansicht zu stützen, daß der Mechanismus der Koagulation tatsächlich autokatalytischer Natur ist.

Nur um zu zeigen, daß ein solcher Schluß nicht notwendig ist, wollen wir zeigen, daß auch unsere Formeln (24), welche nichts mit Autokatalyse zu tun haben, ähnliche Folgerungen ableiten lassen. Im Falle eines Aggregates kugelförmiger Teilchen ist selbst bei der dichtesten Anordnung das „wirksame Volumen“ in einem bestimmten Verhältnis ($3\sqrt{2}/\pi$ mal) größer als das Substanzvolumen, und zwar besteht das Zusatzvolumen aus lauter kongruenten Raumteilen von gewisser, durch vier konkave Kugelflächen und vier Ebenen begrenzter Gestalt, wie solche beim Zusammentritt von vier einander berührenden Kugeln entstehen. Wird das Volumen eines solchen Raumteiles mit σ , das Kugelvolumen mit ω bezeichnet, so kann als „wirksames Volumen“ eines Aggregates von vier Kugeln die Größe $4\omega + \sigma$ angesehen werden, als Volumen von fünf Kugeln: $5\omega + 2\sigma$; sechs Kugeln: $6\omega + 3\sigma$ usw., indem jedesmal bei Hinzutritt einer neuen Kugel ein Zuwachs $\omega + \sigma$ in Rechnung zu stellen ist. Das gesamte wirksame Volumen des Kolloids, welches die Teilchenzahlen $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ enthält, wäre demnach, mit Benutzung von (24):

$$\begin{aligned} \varphi &= (\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3)\omega + \nu_4(4\omega + \sigma) + \nu_5(5\omega + 2\sigma) \\ &\quad + \nu_6(6\omega + 3\sigma) + \dots \\ &= \omega \sum k\nu_k + \sigma \sum k\nu_{k+3} = \omega\nu_0 + \sigma\nu_0 \left(\frac{t}{t+T} \right)^3 \end{aligned}$$

und für das reduzierte Volumen:

$$(36) \quad \Phi = \omega + \sigma \left[\frac{t}{t+T} \right]^3$$

würde man somit theoretisch genau dieselbe Formel ableiten wie jene (35), welche wir als angenähernten empirischen Ausdruck der Messungen Gann's fanden. Trotz dieser Übereinstimmung möchte ich dieser Formel keinen größeren Wert beilegen, da einerseits die empirischen Grundlagen, namentlich für das Gebiet kleiner t , unzureichend sind, andererseits die theoretische Voraussetzung unserer Betrachtung, die Kugelgestalt der Teilchen und deren Zusammen-

ballen zu dichten Aggregaten, sich auf derlei zu Gelen koagulierende Kolloide wie $\text{Al}(\text{OH})_3$ gewiß nicht anwenden läßt. Der prozentuell so bedeutende Einfluß¹⁾ des Gehaltes auf die Zähigkeit der unkoagulierten Lösung beweist, daß schon das wirksame Volumen der Primärteilchen ca 50-mal größer war als ihr Eigenvolumen, und der Wert des Verhältnisses σ/ω zeigt, daß auch der Volumenzuwachs während der Koagulation der Teilchen weit größer ist, als der obigen Theorie entspricht. Man kann sich das erklären, wenn man die Existenz von starren Wasserhüllen um die Teilchen annimmt, oder, was mir plausibler scheint, wenn man annimmt, die Teilchen setzen sich aus Kristallnadeln, etwa nach Art von Schneeflocken zusammen.

Jedenfalls sehen wir, daß die Existenz des Wendepunktes in der reduzierten Zähigkeitskurve an sich noch durchaus keinen Beweis für einen autokatalytischen Mechanismus der Koagulation bildet, und daß sich die systematischen Messungen von J. Gann in ganz ungezwungener Weise in unsere Theorie einordnen lassen.

Was aber die Viskositätsmethode im allgemeinen anbelangt, so ist wohl ersichtlich, daß die theoretische Interpretation des rohen Beobachtungsmaterials erhebliche Schwierigkeiten bietet, daß aber eine unmittelbare mathematische Formulierung desselben wohl empirische Interpolationsformeln liefern, aber wenig Aufschluß über den eigentlichen Mechanismus der Koagulationskinetik geben kann.

Doch scheint mir diese, durch ihre leichte und allgemeine Anwendbarkeit bemerkenswerte Methode sehr geeignet, wenn es sich um die quantitative Vergleichung der Wirksamkeit verschiedener Elektrolytkonzentrationen handelt. Erweisen sich die betreffenden Viskositätskurven als ähnlich, so ermöglicht das Ähnlichkeitsprinzip eine Bestimmung der Wirksamkeitswerte ϵ durch direkte Vergleichung der betreffenden Zeitparameter. In etwas anderer Weise haben dies bereits Gann und Freundlich in jener Arbeit getan, indem sie die stark vom Elektrolytgehalt c abhängige Konstante k_1 der

¹⁾ Denn das Glied 0.198φ der Formel (84) entspricht dem Glied $\frac{1}{2}\varphi$ der Formel (32) Einstein's, also beträgt das wirksame Volumen: $\varphi = 0.0792\varphi$. Bei einem Gehalt 1.1 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ im Liter war somit $\varphi = 0.012$, während das Eigenvolumen nur $\varphi = 0.0005$ sein konnte; es dient das nur zur allgemeinen Schätzung, denn eine exakte Interpretation ist durch die früher erwähnten Divergenzen zwischen den nach verschiedenen Methoden ausgeführten Viskositätsbestimmungen unmöglich gemacht.

empirischen Formel (31)₁ als Geschwindigkeitskonstante auffaßten und die so gefundene Beziehung zwischen k_1 und c schließlich durch zweikonstantige Formeln: $k_1 = \alpha c^p$ [mit Exponenten $2 < p < 3$] ausdrückten.

Es erscheint aber zweckmäßiger, die Vergleichung direkt an den betreffenden Viskositätskurven auszuführen, da sonst die Verwendung der recht mangelhaft stimmenden empirischen Formel Fehler einführen und manche Einzelheiten verwechseln kann, und da überdies das direkte Verfahren weit einfacher ist.

So findet man durch direkte Vergleichung der Zeiten¹⁾, welche bei verschiedenem KCl-Gehalt gewissen Viskositätswerten entsprechen, daß die Ähnlichkeit hier recht exakt besteht, und zwar daß die relativen Werte der Koagulationszeiten für 60, 70, 80, 100 Millimol i. L.-Gehalt im Verhältnis stehen von:

$$T_{100} : T_{80} : T_{70} : T_{60} = 1 : 2.75 : 5.92 : 12.7,$$

was mit den von Gann und Freundlich berechneten Verhältniszahlen auch angenähert übereinstimmt. Dies scheint, wie schon erwähnt, allgemein für die anorganischen einwertigen Anionen zu gelten.

Ziehen wir aber beispielsweise die auf 5 und 8 Millimol K-Salizylat bezüglichen Zahlenreihen (Tabelle 39) in Betracht, so finden wir nachstehende Zeiten t_5 und t_8 für die zugehörigen Viskositätswerte μ :

μ	52.4	52.5	52.9	53.8	55.0	57.7	62.0	65.7	67.4	68.7	70.1
t_5	0	12.5	30	56	78	107	135	168	186	206	240
t_8	0	2	5	10	15	22	30	40	50	60	75
t_5/t_8	—	6.3	6.0	5.6	5.2	4.9	4.5	4.2	3.7	3.5	3.0

Die von jenen Autoren angewendete Berechnungsmethode hätte da die wichtige Tatsache gar nicht erkennen lassen, daß hier das Verhältnis der zu gewissen Viskositätswerten gehörigen Zeiten stetig abnimmt; es besteht da, streng genommen, überhaupt keine Ähnlichkeit, und die Vergleichung der Geschwindigkeitswerte hat da keinen rechten Sinn, weil eben die beiden Prozesse anders verlaufen. Noch auffälliger sind die Anomalien meistens bei mehrwertigen Ionen, indem bei denselben die schließlich resultierenden Endwerte der Zähigkeit bei verschiedenem Elektrolytgehalt sehr verschieden

¹⁾ a. a. O., Tabellen 16, 22, 23, 24.

sind, und Gann und Freundlich erblicken darin wohl mit Recht einen Zusammenhang mit der starken Adsorbierbarkeit jener Ionen.

Ein eingehendes Spezialstudium eines derartigen Falles, unter ausgiebiger Variation des Kolloid und Elektrolytgehaltes, könnte vielleicht auch eine Entwirrung dieser komplizierteren Vorgänge vom Standpunkt unserer Theorie ermöglichen.

VIII. Vergleich mit chemischer Kinetik.

Es ist naheliegend, unsere Koagulationstheorie mit den Erscheinungen der chemischen Kinetik in Parallele zu bringen, um zu sehen, ob sich der Mechanismus der letzteren nicht auf diese Weise unserem Verständnis näher bringen läßt. Vor allem ist da natürlich der grundlegende Unterschied zu konstatieren, daß die chemische Bindung nur eine geringe Zahl von Atomen oder Atomgruppen, nach den Grundsätzen der Wertigkeit, zu einem Molekül vereinigt, während die Koagulation sukzessive immer größere, ohne Grenzen wachsende Komplexe bildet.

Um also Analoges zu vergleichen, müßten wir einerseits eine bimolekulare Reaktion, andererseits den oben behandelten Idealfall heranziehen, bei welchem nur die Bildung von Doppelteilchen aus einfachen berücksichtigt, aber letztere sodann von der weiteren Mitwirkung ausgeschlossen werden. Ein solcher Prozeß würde der Reaktionsgleichung (16) genügen.

Setzt man den Wirkungsradius gleich dem Teilchendurchmesser so würde die Koagulationszeit

$$T = \frac{3}{4} \frac{N}{H\theta} \frac{\mu}{v_0}$$

bereits bei einer Teilchenzahl $v_0 = \frac{1}{8} \cdot 10^{-12} N$, d. i. für $\frac{1}{8} \cdot 10^{-2}$ -normale wässrige Lösung nur eine Sekunde betragen. Die meist studierten Prozesse der irreversiblen chemischen Kinetik verlaufen also in Zeiträumen von ganz anderer — 10^6 - bis 10^9 -mal größerer — Größenordnung als die entsprechenden Koagulationserscheinungen. Formell könnte man dem Rechnung tragen, indem man einen äußerst kleinen Wirksamkeitskoeffizienten ϵ einführt, so daß auf viele Millionen Zusammenstöße zweier Atome nur ein wirksamer

entfallen würde. Doch gewinnt man dadurch wenig an Einsicht in das Wesen des Vorganges. Während bei der raschen Koagulation die Geschwindigkeit ausschließlich durch die Diffusionsbewegungen bestimmt wird und ein jeder Zusammenstoß wirksam ist, kommt bei echt chemischen Reaktionen offenbar in erster Linie die Hemmung des Vorganges infolge einer unbekannten, beim Zusammenstoß wirksamen Ursache in Betracht. Dabei muß der Koeffizient ϵ mit steigender Temperatur bedeutend zunehmen, da die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen für 10° Temperaturerhöhung meist auf das 2–2,5-fache steigt, während die Veränderlichkeit der Zähigkeit μ in der Formel für T nur eine Zunahme von ca 20% bewirken würde.

Bekanntlich hat sich Boltzmann in seiner Dissoziationstheorie durch Betrachtung der Gleichgewichtszustände zu der Annahme gezwungen gesehen, daß der Bereich chemischer Anziehung auf einzelne „empfindliche“ Bezirke beschränkt ist, da sonst, im Falle sphärischer Symmetrie derselben, die Atome eben in solcher Weise koagulieren (oder dissoziieren) müßten, wie dies bei Kolloiden stattfindet. Daß aber jene empfindlichen Bezirke nur einen so minimalen Teil der Atomoberfläche einnehmen sollten, ist wohl sehr unwahrscheinlich und eher ist anzunehmen, daß die Unwirksamkeit der meisten Zusammenstöße auf anderen Ursachen beruht. Jedenfalls sehen wir, daß Koagulation und chemische Reaktion zwei Extreme darstellen, zwischen denen es wohl Übergangsglieder geben wird, die aber in bezug auf den inneren Mechanismus große, ganz wesentliche Unterschiede aufweisen.

Zusammenfassung.

I. Die Gesetze der Koagulationskinetik lassen sich nicht aus dem Studium einer einzigen, indirekt durch Koagulation beeinflussten Größe (Zähigkeit u. dergl.) ableiten, da es ein eindeutiges Koagulationsmaß nicht gibt. Relativ einfache Gesetze sind nur für die zeitliche Veränderlichkeit der Anzahlen der Teilchen (oder Aggregate verschiedener Kategorien) zu erwarten.

II. Als Grundlage einer mathematischen Koagulationstheorie wird angenommen, daß nach Versetzung einer kolloiden Lösung mit einem Elektrolyten gewisse, die Teilchen umgebende Anziehungsbereiche in Wirkung treten, daß aber die Brown'sche

Bewegung eines jeden Teilchens unverändert vor sich geht, solange dasselbe sich nicht im Anziehungsbereich eines anderen befindet. Die Art und Größe jener Anziehungsbereiche hängt in einer erst näher festzustellenden Weise mit der Elektrolytkonzentration und der dadurch bewirkten Änderung der elektrischen Doppelschicht zusammen.

III. Für den Grenzfall „rascher“ Koagulation, infolge relativ großen Elektrolytzusatzes, kann man annehmen, daß ein jedes Teilchen, sobald sein Mittelpunkt in den Anziehungsbereich eines anderen tritt, für immer mit demselben vereinigt bleibt. Unter Voraussetzung kugelförmiger Anziehungsbereiche und gewisser die Rechnung vereinfachender Annahmen lassen sich dann für die Anzahlen der Teilchenkomplexe bestimmter Art, welche sich aus einem ursprünglich gleichförmigen Kolloid in der Zeit t gebildet haben, Formeln (23) und (24) ableiten, welche das einfachste Schema eines idealen Koagulationsverlaufes darstellen. Dieselben entsprechen in bezug auf die Abhängigkeit vom Kolloidgehalt der bimolekularen Reaktionskinetik.

IV. Diese Formeln stehen mit vorläufigen, von Zsigmondy an koagulierenden Goldlösungen ausgeführten Teilchenzählungen in genügender Übereinstimmung; es folgt aus ihnen, daß die Größenordnung der Anziehungssphäre in jenen Fällen ungefähr dem Teilchendurchmesser entspricht, d. h. daß die Teilchen sich beinahe berühren müssen, damit merkliche Anziehung eintrete.

V. Durch Einführung der Annahme, daß von den Zusammenstößen der Teilchen nur ein gewisser konstanter Bruchteil ϵ zur Vereinigung führt, läßt sich obige Koagulationstheorie erweitern, so daß sie auch als einfachstes Schema der langsamen, bei geringem Elektrolytzusatz stattfindenden Koagulation dienen kann.

VI. Von diesem Standpunkt aus lassen sich sowohl die Messungen H. Paine's, wie auch jene, welche J. Gann bei Verwendung einwertiger anorganischer Koagulatoren angestellt hat, in vollkommen befriedigender Weise interpretieren. Insbesondere erweisen sich die beiden, auf die Abhängigkeit von der Konzentration des Kolloids und des Koagulators bezüglichen Ähnlichkeitsgesetze als gültig. Die bei Verwendung mehrwertiger oder organischer Ionen auftretenden Anomalien dürften entweder auf einer Abhängigkeit des ϵ von der Teilchengröße oder auf der

Veränderung der Konzentration infolge Adsorption des Koagulators beruhen.

VII. „Rasche“ Koagulation und chemische Reaktionsprozesse bilden entgegengesetzte Extremfälle. Erstere ist ein reines Diffusionsphänomen, bei letzteren bewirkt eine noch unbekannte, mit der Wertigkeit zusammenhängende Ursache, daß nur ein ganz minimaler Teil der Molekularstöße zu chemischer Vereinigung führt.