XXXVIII. GRUNDRISS DER KOAGULATIONSKINETIK KOLLOIDER LÖSUNGEN.

Kolloid-Zeitschrift, Band XXI. pp. 98—104. 1917.

I.

Im Nachstehenden soll auf Anregung der geehrten Schriftleitung ein Überblick über eine mathematische Theorie der Koagulation gegeben werden, welche ich im Anschluß an gewisse, weiterhin zu besprechende Untersuchungen Zsigmondy's ausgearbeitet habe [1]). Die zahlreichen bisherigen Experimental-Untersuchungen über Koagulationskinetik haben zwar viel interessantes Versuchsmaterial zutage gefördert, doch ist es trotz aller Bemühungen nicht recht gelungen, in demselben allgemeine Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, welche den Koagulationsverlauf rein phänomenologisch nach Analogie mit den Gleichungen der chemischen Reaktionskinetik darstellen und über die Art des eigentlichen Mechanismus der Koagulation Aufschluß geben würden. Dies rührt vor allem von zwei Umständen her, die man bisher zu wenig beachtet zu haben scheint:

1. Der Koagulationsverlauf läßt sich gar nicht mittelst einer einzigen Variabeln (z. B. Zahl der Kolloidteilchen) darstellen, indem im allgemeinen alle möglichen Größenkategorien von Kolloidteilchen und von koagulierten Aggregaten gleichzeitig vorhanden sind und der Koagulationsvorgang auf deren kombinierter Wechselwirkung beruht. Vergleichbare Resultate sind also nur für solche Lösungen zu erwarten, welche anfänglich ganz analoge Dispersitätszusammensetzung aufweisen, und einfache Gesetzmäßigkeiten dürften sich nur dann zu erkennen geben, wenn die Ausgangslösung ganz homogen ist.

[1]) Smoluchowski, Physik. Zeitschr. **17**, 557, 587 (1916); Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 129 (1917) [pp. 530 et 595 de ce Volume. *Ed.*]; R. Zsigmondy, Gött. Nachr. 1917, 1.

2. Es gibt gar kein eindeutiges „Maß der Koagulation", indem sämtliche Größen, die man hierfür anzusehen pflegt (z. B. Zähigkeit, Tyndall-Effekt, Menge des abscheidbaren Koagulums), in teilweise sehr verwickelter Weise von den Anzahlen, der Größe, Gestalt der verschiedenen Kolloidteilchen und Aggregate abhängen. Man kann ebensowenig erwarten, für jene Größen allgemeine kinetische Gesetze zu finden, wie z. B. für die zeitliche Änderung des Dampfdruckes oder der Zähigkeit eines Gemisches mehrerer gegenseitig reagierender Substanzen. Einfache Gesetzmäßigkeiten bestehen in letzterem Falle nur für die zeitlichen Änderungen der Molekülzahlen. Ebenso sind bei der Koagulation nur für die zeitlichen Änderungen der Anzahlen von Teilchen bestimmter Gattungen relativ einfache Gesetze zu erhoffen, nicht aber für die von denselben abhängenden Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des gesamten Systems. Direkt theoretisch verwertbar wäre somit von dem bisherigen Versuchsmaterial nur jenes, welches durch die von R. Zsigmondy an Goldlösungen ausgebildete und in letzterer Zeit noch vervollkommnete Methode der Teilchenzählungen gewonnen wurde, was angesichts der Schwierigkeit und beschränkten Anwendbarkeit derselben eine empfindliche Einschränkung zu bedeuten scheint. Doch wird sich späterhin zeigen, daß auch die indirekten, in der Anwendung so bequemen Methoden der Viskositätsmessung u. dergl. eine wichtige Rolle spielen können, wenn man nur bei der Deutung ihrer Resultate die obigen Gesichtspunkte gebührend im Auge hält.

Die im folgenden darzustellende Theorie bezieht sich auf den theoretisch einfachsten Fall: wo man es mit einer ursprünglich aus ganz gleichartigen Teilchen bestehenden Lösung zu tun hat. Sie ist nicht aus einer Zusammenfassung empirischen Beobachtungsmaterials hervorgegangen, sondern aus mathematischen Überlegungen betreffs des Mechanismus der Koagulation, welche ich in näherer Ausführung einer mir von Zsigmondy brieflich vorgeschlagenen Vorstellungsweise auf theoretischem Wege entwickelt habe.

Daß die Teilchen einer stabilen kolloiden Lösung nicht koagulieren, rührt offenbar von gewissen Abstoßungskräften her, welche bei gegenseitiger unmittelbarer Annäherung derselben merklich werden und mit einer Schutzwirkung ihrer elektrischen Doppelschichten zusammenzuhängen scheinen. Die Existenz dieser zuerst von The Svedberg und A. Westgren vermuteten Abstoßungskräfte

ist insbesondere durch die Arbeiten von J. Perrin und R. Costantin an Gummigutt-Emulsionen [1]) bewiesen, und ist speziell in jenen Versuchen eine Wirkungssphäre von der Größe des 1·7 fachen Teilchendurchmessers (60 $\mu\mu$) festgestellt worden.

Wird nun die Lösung mit immer größeren Elektrolytmengen versetzt, so verringert sich das Doppelschicht-Potential. Bei einem bestimmten Gehalt (Schwellenwert) wird die Stabilitätsgrenze überschritten und nun tritt eine Koagulationstendenz auf, welche rasch wächst, wenn der Elektrolytgehalt größer wird. Das heißt, daß die Schutzwirkung der Doppelschichtladung durch den Elektrolyten teilweise aufgehoben wird oder kurz gesagt: daß die Abstoßung einer Anziehungswirkung Platz macht.

Bei größeren Konzentrationen treten bekanntlich unter Umständen auch Umladungen der Doppelschicht ein. Ganz allgemein gibt es aber nach Zsigmondy ein relativ ausgedehntes Konzentrationsgebiet — in der Umgebung des isoelektrischen Punktes — welchem ein Maximalwert der Koagulationsgeschwindigkeit entspricht. So beobachtete z. B. Zsigmondy den Zeitpunkt t, wo in einer ursprünglich hochroten Goldlösung nach Zusatz von NaCl-Lösung ein durch violettrote Färbung charakterisierter Koagulationszustand eintrat, und fand hierbei folgende zusammengehörige Werte:

NaCl	0·5	1·0	2·0	5	7·5	10	15	20	30	50	ccm
t	150	12	7·2	7	6·5	7	6	6·7	7·5	7	Sek.

Ebenso instruktiv sind folgende, in einem anderen Falle, bei Benutzung von $SrCl_2$-Lösung, erhaltenen Zahlen:

$SrCl_2$	0·1	0·166	0·25	0·5	1·0	2·5	5·0 ccm
t	77	10	4·5	2·5	2·5	2·5	2·25 Sek.

Bei Goldlösungen bewirken also alle möglichen Elektrolytkonzentrationen, von gewissen Werten aufwärts, immer einen und denselben „raschen" Koagulationsverlauf. Sehr wichtig ist auch die von Zsigmondy und Reitstötter erwiesene Tatsache [2]), daß diese Maximalwerte der Koagulationsgeschwindigkeit sich als unabhängig von der Art des angewendeten Elektrolyten erweisen.

Diese Tatsachen bilden die Begründung der Zsigmondy'schen

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

[2]) Siehe R. Zsigmondy, loc. cit.

Auffassungsweise, derzufolge das weiterhin kurz als „rasche Koagulation" zu bezeichnende Maximum der Koagulationsgeschwindigkeit einer vollständigen Entladung der Doppelschicht entspricht und davon herrührt, daß hierbei die Anziehungssphären der Teilchen am stärksten ausgebildet sind. Diese Auffassungsweise führt naturgemäß dazu, folgendes Schema der „raschen Koagulation" zu entwerfen:

Wir denken uns, von dem Zeitpunkt an, wo der Elektrolyt zugesetzt wurde, ein jedes Teilchen mit einer Anziehungssphäre vom Radius R umgeben, innerhalb deren eine so heftige Anziehung herrscht, daß ein jedes andere derartige Teilchen darin festgehalten wird und eine unlösliche Verbindung mit dem ersteren eingeht, sobald sein Mittelpunkt in jene Sphäre hineingerät. Im ersten Moment ist die Anzahl der Paare von Teilchen, deren Mittelpunkte zufällig gerade eine kleinere Entfernung voneinander besitzen als R, nur verschwindend klein, aber die Brown'sche Bewegung bringt die Teilchen im Laufe der Zeit in alle möglichen Konstellationen, also auch in jene, welche ein Aneinanderhaften derselben verursachen, und so kommt infolge Brown'scher Bewegung und der Existenz der Anziehungssphären eine irreversibel fortschreitende Koagulation zustande. Wichtig ist dabei der Umstand, daß, wie The Svedberg seinerzeit nachgewiesen hat [1]), die Intensität der Brown'schen Bewegung durch den Elektrolytzusatz direkt nicht merklich beeinflußt wird, sondern erst sekundär, infolge der Bildung größerer Aggregate, eine Änderung erleidet. Diese Auffassungsweise des Koagulationsvorganges ist eigentlich nur als eine sehr wenig Hypothetisches enthaltende Umschreibung der Tatsachen anzusehen, welche den Vorteil bietet, daß sie eine mathematische Formulierung der Koagulationskinetik ermöglicht, während sie die weiteren Fragen nach der Art der Anziehungskräfte, der Struktur der Doppelschichte, nach dem Zusammenhang derselben mit Natur und Zahl der Ionen usw. einstweilen ganz unberührt läßt und deren exakte Lösung späteren Untersuchungen vorbehält. Eine gewisse Idealisierung besteht wohl in der Annahme einer scharfen Abgrenzung der Wirkungssphäre und der unbedingten Wirksamkeit derselben, während in Wirklichkeit allmähliche Übergänge stattfinden, doch dürfte jene vereinfachende Annahme hier gewiß

[1]) The Svedberg, Die Existenz der Moleküle (1912), 105.

ebenso berechtigt sein, wie wenn in der Gastheorie von Molekül- und Atomradien die Rede ist.

Das in Rede stehende mathematische Problem läßt sich nun folgendermaßen formulieren. Zur Zeit $t = 0$ bestehe die Lösung nur aus gleichartigen Primärteilchen, deren Anzahl pro Volumeinheit ν_0 betrage, deren Wirkungsradius R sei und deren Brown'sche Beweglichkeit[1]) durch eine Geschwindigkeitskonstante D charakterisiert sei; gesucht werden die Anzahlen: ν_1 der zur Zeit t noch unverketteten Primärteilchen, sowie $\nu_2, \nu_3, \nu_4 \ldots$ der in jenem Zeitpunkt bestehenden zweifachen, dreifachen, vierfachen usw. Teilchen.

Gewisse Schlüsse lassen sich nun schon durch eine ganz einfache Dimensionsbetrachtung ableiten. Von den obigen drei Größen ν_0, R, D, welche den ganzen Prozeß eindeutig bestimmen müssen, ist nämlich bloß D vom Zeitmaßstab abhängig und zwar hat es die Dimension eines Diffusionskoeffizienten ($l^2\, t^{-1}$). Da nun der wirkliche Koagulationsverlauf nicht vom Zeitmaßstab abhängen kann, folgt notwendigerweise, daß die Teilchenzahlen ν bloß Funktionen des Produktes (Dt) sein müssen. Es wird somit die zur Erreichung eines gewissen Koagulationsgrades erforderliche Zeit — bei gegebenen Werten des ν_0 und R — dem Werte des D umgekehrt proportional sein. Da nun nach A. Einstein für kugelförmige Teilchen gilt:

$$D = \frac{H\Theta}{N}\,\frac{1}{6\pi\mu r}, \tag{1}$$

wo μ den Zähigkeitskoeffizienten, r den Teilchenradius bedeutet, so muß die Koagulationszeit bei Änderung der Temperatur nach Maßgabe des Verhältnisses μ/Θ, also angenähert proportional der Zähigkeit des Mediums variieren[2]). Zsigmondy fand dies Ergebnis in einigen vorläufigen Versuchen annähernd bestätigt.

Was nun die Ableitung der Gleichungen der Koagulationskinetik anbelangt, so wollen wir hier nur den Gedankengang kurz skizzieren, ohne in Einzelheiten einzugehen. Vorerst betrachten wir einen vereinfachten Idealfall, indem wir uns eines der Teilchen — sozusagen als Kondensationskern — ruhend vorstellen, und überlegen, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich ihm eins der übrigen, die Brown'sche Bewegung ausführenden Teilchen im Zeitraum von t bis $t + dt$ soweit nähern dürfte, daß sein Mittelpunkt in die Wirkungssphäre R des hervorgehobenen Teilchens eintritt und daß es infolgedessen daran haften bleibt.

[1]) Definiert durch die bekannte Formel für das mittlere Verschiebungsquadrat: $\overline{\Delta x^2} = 2Dt$.

[2]) Vorausgesetzt, daß, in Übereinstimmung mit später zu besprechenden experimentellen Ergebnissen, R von der Temperatur merklich unabhängig ist.

Es läßt sich leicht nachweisen, daß die Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen einer kolloiden Lösung als Gesamtresultat jene Erscheinung ergeben, welche man sonst Diffusion zu nennen pflegt, wobei D dem bekannten Diffusionskoeffizienten entspricht. Das eben erwähnte Problem läßt sich infolgedessen in mathematischer Hinsicht auf die Berechnung einer Substanz zurückführen, welche anfangs im ganzen Raume gleichmäßig verteilt, vom Zeitpunkte $t = 0$ angefangen an eine Kugeloberfläche R herandiffundiert und von dieser so rasch weggesogen wird, daß an der Fläche R immer die Konzentration Null herrscht. Vorausgesetzt, daß die ursprüngliche räumliche Konzentration jener Substanz mit c bezeichnet werde, ergibt sich für die im Zeitraum $t \ldots t + dt$ an die Kugel R andiffundierende Menge der Ausdruck:

$$J dt = 4\pi D R c \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right] dt,$$

in welchem wir zur Vereinfachung das Wurzelglied vernachlässigen wollen, indem wir Zeiträume in Betracht ziehen, die erheblich länger sind, als der Wert R^2/D (welcher z. B. in den später zu besprechenden Versuchen Zsigmondy's nur 10^{-3} bis 10^{-4} Sekunden betrug). Dementsprechend setzen wir die Wahrscheinlichkeit, daß ein gewisses, anfangs irgendwo im Raume V gleich wahrscheinlich vorhandenes Teilchen sich im Zeitraume $t \ldots t + dt$ an die Kugel R anlagere:

$$W_t = \frac{4\pi D R}{V}\, dt.$$

Nun ist aber zu berücksichtigen, daß das hervorgehobene Teilchen R selber nicht unbeweglich ist, sondern gleichfalls seine Brown'schen Bewegungen ausführt, und zwar läßt sich mathematisch beweisen, daß die Relativbewegung zweier Teilchen, welche für sich Brown'sche Bewegungen nach Maßgabe der Beweglichkeitskonstanten D_1, D_2 ausführen, wieder eine Brown'sche Bewegung ist und zwar eine solche, welche durch die Beweglichkeitskonstante

$D_1 + D_2$ charakterisiert ist. Dieser Umstand erfordert also im obigen Falle eine Verdoppelung des Koeffizienten D.

Wenn man nun zu dem Fall übergeht, daß ein jedes Teilchen in gleicher Weise als Anlagerungskern wirken kann, so findet man leicht für die Abnahme der Anzahl ν_1 der einfachen Primärteilchen die Differentialgleichung:

$$\frac{1}{\nu_1}\frac{d\nu_1}{dt} = -8\pi D R \nu_1, \tag{2}$$

welche die Gestalt einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung besitzt und dementsprechend das Integral ergibt:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1 + 8\pi D R \nu_0 t}.$$

Dabei ist aber soweit nur die Vereinigung von einfachen zu Doppelteilchen in Betracht gezogen, während in Wirklichkeit auch die Bildung mehrfacher Teilchen zu berücksichtigen ist. Die Anzahl der Primärteilchen ν_1 nimmt auch durch die Zusammenstöße mit solchen zwei-, dreifachen ... Teilchen ab, deren Anzahlen pro Volumeinheit mit ν_2, ν_3 ... usw. bezeichnet werden mögen. Die Wirkung derartiger Zusammenstöße läßt sich leider nicht streng berechnen, indem das Anziehungsgebiet mehrfacher Teilchen nicht kugelförmig sein dürfte, somit die vorige Rechnung nicht genau anwendbar ist. Doch kann man zeigen, daß analoge Beziehungen wie (2) den Einfluß der verschiedenen Kategorien mehrfacher Teilchen angenähert wiedergeben, so daß sich die Gesamtabnahme der Zahl der Primärteilchen durch eine Gleichung darstellen läßt:

$$\frac{1}{8\pi D R}\frac{1}{\nu_1}\frac{d\nu_1}{dt} = -\nu_1 - \nu_2 - \nu_3 \ldots \tag{3}$$

In ähnlicher Weise erhält man die Reaktionsgleichungen für die verschiedenen Kategorien der mehrfachen Teilchen, und das ganze, scheinbar recht komplizierte System dieser Differentialgleichungen läßt sich überraschenderweise ganz leicht integrieren. So ergibt sich für die Anzahl der Primärteilchen die theoretische Gleichung:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{[1 + \beta t]^2}, \tag{4}$$

wo β zur Abkürzung für

$$\beta = 4\pi D R \nu_0$$

gesetzt ist, und analog erhält man für die Zahl der Doppelteilchen:

$$\nu_2 = \nu_0 \frac{\beta t}{[1 + \beta t]^3} \tag{5}$$

und allgemein für die Zahl der k-fachen Teilchen:

$$\nu_k = \nu_0 \frac{(\beta t)^{k-1}}{[1 + \beta t]^{k+1}}, \tag{6}$$

während die Gesamtzahl aller Teilchen gemäß der Formel abnimmt:

$$\Sigma\nu = \frac{\nu_0}{1 + \beta t}. \tag{7}$$

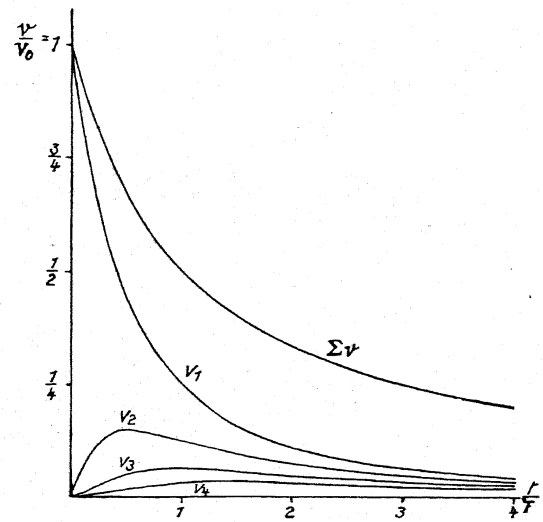

Fig. 1.

Drücken wir also die relativen Teilchenzahlen ν_1/ν_0, ν_2/ν_0 usw. als Funktionen der Zeit aus und zwar so, daß letztere im Maß-

stab eines Zeitabschnittes

$$T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4\pi D R \nu_0}$$

aufgetragen wird, welchen wir kurz „Koagulationszeit" nennen wollen, so erhalten wir die in Fig. 1 dargestellten reduzierten Koagulationskurven, welche von allen individuellen Bestimmungsstücken, wie Konzentration der Lösung, Art und Größe der Teilchen, Temperatur usw. unabhängig sein sollten, falls es sich nur um kugelförmige Teilchen handelt. Letztere Größen beeinflußen alle nur den Maßstab des Zeitparameters T. Die Kurven zeigen anschaulich, wie die Zahl der Primärteilchen fortwährend abnimmt, während die Zahl jeder Kategorie von mehrfachen Teilchen von Null an bis zu einem Maximalwert wächst und dann allmählich wieder gegen Null zu abnimmt.

II.

Den ersten Prüfstein für die obige Theorie bildeten Messungen von R. Zsigmondy an koagulierenden Goldhydrosolen, durch welche, wie gesagt, überhaupt die ganze theoretische Untersuchung angeregt worden war. Sie unterschieden sich von früheren Untersuchungen Reißig's und Gałecki's, bei welchen das Fortschreiten der Koagulation ebenfalls mittelst Teilchenzählung verfolgt wurde, hauptsächlich dadurch, daß durch die Herstellungsart der Goldlösungen eine besondere Gleichkörnigkeit derselben erzielt wurde und daß sie durch relativ großen Elektrolytzusatz (NaCl) zum Koagulieren gebracht wurden. Da infolgedessen diese „rasche" Koagulation tatsächlich sehr schnell vor sich ging, wurde ein Kunstgriff angewendet, indem der Koagulationsprozeß nach der beabsichtigten Zeitspanne durch Vermischung mit einem kräftigen Schutzkolloid (Gummilösung) unterbrochen wurde, worauf sich die Auszählung der Teilchen mittelst des Spaltultramikroskops ausführen ließ.

Im folgenden sind für die drei von Zsigmondy angegebenen Versuchsreihen (welche derselbe allerdings nur als vorläufige Ergebnisse bezeichnet) die Zeiten t, die beobachteten Zahlen der Primärteilchen ν_1 (in relativem Maß), die daraus mit Hilfe der Formel (4) folgenden Werte des Koeffizienten β und die mit Hilfe des Mittelwertes von β und derselben Formel rückberechneten Werte

der ν_1 angeführt, nebst den jede Lösung charakterisierenden Daten ν_0, r.

Versuch D:

$\nu_0 = 0{\cdot}80 \,.\, 10^{10}$; $r = 13{\cdot}4\ \mu\mu$.

t	ν_1	β	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 $\beta = 0{\cdot}0299$; $\frac{R}{r} = 1{\cdot}40$.

Versuch E:

$\nu_0 = 0{\cdot}552 \,.\, 10^{10}$; $r = 24{\cdot}2\ \mu\mu$.

t	ν_1	β	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

Mittel $\beta = 0{\cdot}0456$; $\frac{R}{r} = 3{\cdot}12$.

Versuch F:

$\nu_0 = 0{\cdot}27 \,.\, 10^{10}$; $r = 24{\cdot}2\ \mu\mu$.

t	ν_1	β	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

Mittel: $\beta = 0{\cdot}0188$; $\frac{R}{r} = 2{\cdot}63$.

Das Resultat der Vergleichung ist also durchaus befriedigend, indem die β-Werte merklich konstant bleiben und die berechneten ν_1 mit den beobachteten ganz gut übereinstimmen, wenn man von den Beobachtungen[1]) für zwei bis fünf Sekunden, sowie von jenen, welche Zsigmondy von vornherein als fraglich bezeichnet hat, absieht. Daß bei den ganz kurzen Zeiten derartige Abweichungen auftreten, läßt sich wohl leicht daraus erklären, daß die Vermischung mit dem Schutzkolloid und das Eintreten der Wirkung desselben eine gewisse Zeit erfordert.

Wichtig ist das zahlenmäßige Ergebnis für das Verhältnis des Wirkungs- zum Teilchenradius R/r, welches sich aus dem β-Wert unter Zuhilfenahme der Formel (1) berechnen läßt. Wäre $R/r = 2$, so würde dies bedeuten, daß die Teilchen sich erst bei unmittelbarer Berührung anziehen. Tatsächlich sind die aus den Versuchen folgenden R/r-Werte von dieser Größenordnung und beweisen, daß die Koagulation nicht durch Fernwirkungen, nach Art elektrostatischer Kräfte, sondern durch Nahewirkungen verursacht wird, welche erst bei völliger Annäherung merklich werden. Der allzu kleine Wert der ersten Messungsreihe läßt sich nach Zsigmondy auf gewisse Unvollkommenheiten der bei diesem orientierenden Versuch gebrauchten Anordnung zurückführen.

Weiteres schönes Versuchsmaterial haben, auf Anregung Zsigmondy's, A. Westgren und J. Reitstötter geliefert, indem sie anstatt der Anzahl der Primärteilchen ν_1 die viel leichter zu ermittelnde Gesamtzahl $\Sigma\nu$ der Teilchen bestimmten und auch bei der Zählmethode gewisse von Westgren früher ausgearbeitete Abänderungen anwendeten, worüber dieselben in einer demnächst erscheinenden Arbeit näher berichten werden. Als Beispiel sei hier eine derartige Versuchsreihe[2]) angeführt, welche sich auf Goldteilchen mit einem Radius 96 $\mu\mu$ und einer Anfangszahl $\nu_0 = 522 \,.\, 10^8$ bezieht:

$t =$	0	60	120	180	300	420	600	900 Sek.
$\Sigma\nu \,.\, 10^8 =$	5·22	4·35	3·63	3·38	2·75	2·31	1·95	1·48
$\frac{R}{r} =$		2·56	2·81	2·33	2·32	2·31	2·16	2·19
$\Sigma\nu$ ber.	5·22	4·40	3·81	3·36	2·71	2·27	1·83	1·38

[1]) Dieselben wurden bei der Mittelbildung ausgeschlossen.
[2]) Siehe R. Zsigmondy, loc. cit.

Auch hier ergibt sich also nicht nur eine treffliche Übereinstimmung mit der theoretischen Formel (7), sondern, wie die aus derselben und (1) berechneten R/r-Werte zeigen, ein ganz ähnliches Resultat bezüglich der Größe der Wirkungssphäre wie früher, trotz aller Unterschiede des Materials und der Versuchsanordnung. Diese beiden Experimentaluntersuchungen kann man also wohl als gewichtige Beweise für unsere Koagulationstheorie betrachten.

III.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich, wie nochmals hervorgehoben sei, auf den Grenzfall der „raschen", durch maximale Reaktionsgeschwindigkeit charakterisierten Koagulation. Doch scheint mir, daß dieselbe Theorie sich auch auf die langsame Koagulation ausdehnen läßt, wie solche bei teilweiser Entladung der Doppelschicht infolge geringen Elektrolytzusatzes eintritt, und zwar am einfachsten, indem die naheliegende Annahme eingeführt wird, daß in diesem Falle ein Zusammentreffen zweier Teilchen nicht mit Sicherheit, sondern nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zur Vereinigung derselben führt. Bezeichnet ε diesen Wahrscheinlichkeitsbruch, so bleiben offenbar alle früheren Formeln (4, 5, 6, 7) auch für diesen Fall giltig, falls man nur in denselben den Wert β ersetzt durch:

$$\beta' = \frac{1}{T} = 8\pi r D \varepsilon \nu_0 = \frac{4}{3} \frac{H\Theta}{N} \frac{\varepsilon}{\mu} \nu_0 .$$

Es würden sich also die bei verschiedener Konzentration und bei verschiedenem Elektrolytzusatz erhaltenen Koagulationskurven alle mit den Kurven der Fig. 1 durch entsprechende Wahl des Zeitmaßstabes zur Deckung bringen lassen. Mit anderen Worten: die Kurven müßten untereinander affin sein, und der Zeitmaßstab müßte im umgekehrten Verhältnis zur Konzentration ν_0 und zum Wirksamkeitskoeffizienten ε stehen.

Bemerkenswerterweise würde, wie eine nähere Überlegung ergibt, auch dann noch dasselbe Affinitätsgesetz der Koagulationskurven giltig bleiben, wenn die Teilchen eine andere als Kugelgestalt hätten, nur wäre dann deren Gestalt durch andere Formeln als (4—7) definiert. Eine Vergleichung dieser theoretischen Schlüsse mit experimentellem Material läßt sich bisher nur an den mittelst indirekter Methoden ausgeführten Untersuchungen anstellen, da die

direkte Methode der Teilchenzählung bisher auf langsame Koagulation nicht systematisch angewendet wurde.

Tatsächlich ist die Ähnlichkeit der Koagulationskurven von H. Paine [1]) als empirischer Ausdruck seiner mittelst einer originellen Abscheidungsmethode ausgeführten Versuche an $Cu(OH)_2$ festgestellt worden, wobei sich die Koagulationszeiten umgekehrt proportional mit dem Anfangsgehalt ν_0 und mit einer gewissen, zwischen 5 und 6 liegenden Potenz des Elektrolytgehaltes ergaben. Auch die Viskositäts-Untersuchungen [2]) von H. Freundlich und N. Ishizaka, sowie von J. Gann und H. Freundlich haben die Ähnlichkeit der Kurven bei verschiedenem Elektrolytgehalt bestätigt — allerdings mit Ausnahme der Fälle, wo stark adsorbierbare mehrwertige und organische Ionen ins Spiel traten [3]) — ergaben jedoch keine Ähnlichkeit für verschiedene Werte des Kolloidanfangsgehaltes ν_0; es würde sich zufolge Gann's Messungen der charakteristische Wendepunkt der Viskosität-Zeit-Kurven bei wachsendem ν_0 gegen den Anfangspunkt zu verschieben und schließlich ganz verschwinden.

Dieser Widerspruch klärt sich aber in einfacher Weise auf, wenn man den eingangs betonten Umstand berücksichtigt, daß nämlich die Viskositätszunahme keinen direkten Maßstab für die Koagulation bildet. Wie ich bei einer früheren Gelegenheit [4]) bemerkt hatte, rührt das Wachsen der Zähigkeit bei Koagulation vom Zusammenwirken zweier Umstände her: 1. daß die Viskosität einer starre Teilchen enthaltenden Suspension größer ist als die Viskosität des flüssigen Mediums, 2. daß Teilchenaggregate ein größeres Volum wirksam „stabilisieren", als die Summe der wirklichen Teilchenvolumina beträgt. Damals hatte ich auch schon darauf hingewiesen, daß die Viskositätszunahme nur für sehr verdünnte

[1]) H. Paine, Kolloidchem. Beih. **4**, 24 (1912); Koll.-Zeitschr. **11**, 115 (1912).

[2]) H. Freundlich und N. Ishizaka, Koll.-Zeitschr. **12**, 230 (1913), Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 97 (1913); J. Gann, Kolloidchem. Beih. **8**, 64 (1916).

[3]) Offenbar gilt unsere Theorie nur für die Fälle, wo sich der Elektrolytgehalt während der Koagulation nicht merklich ändert, wo also keine starke Adsorption stattfindet, da sonst die Größe ε nicht konstant wäre.

[4]) Smoluchowski, Koll.-Zeitschr. **18**, 190 (1916) [p. 520 de ce Volume. *Ed.*].

Lösungen der Volumkonzentration der Teilchen proportional ist, bei größerem Volumgehalt aber rascher wächst.

Auch Gann's Messungen zeigen dasselbe und ermöglichen auch die empirische Festsetzung des Zusammenhanges zwischen der Viskosität und dem „wirksamen Volum". Auf Grund dessen läßt sich nachweisen, daß Gann's Koagulationskurven tatsächlich auch unserem Ähnlichkeitsgesetz in bezug auf die Abhängigkeit vom Kolloidgehalt ν_0 vollständig Genüge leisten, wenn man sich nur die Mühe nimmt, aus den direkten Viskositätsdaten die in Betracht kommenden wirksamen Volumwerte herauszuschälen.

Natürlich ist von diesem Standpunkt aus ein jeder Versuch, die Gleichungen der chemischen Kinetik auf die direkten Viskositätswerte anzuwenden, von vornherein als aussichtslos zu betrachten und ist es nicht zu verwundern, daß die betreffenden Bemühungen [1]) so wenig Erfolg gezeitigt haben. Andererseits eignen sich auch unsere Formeln (4, 5, 6, 7) selbst nach Einführung des ε Koeffizienten nicht als exakte Grundlage einer Theorie der Gann'schen Versuche, da es sich bei dem daselbst verwendeten $Al_2(OH)_3$-Kolloid gewiß nicht um kugelförmige Teilchen handelt, sondern vielleicht um Kristallnadeln oder dergl., wie die Bildung des voluminösen Gels vermuten läßt. Immerhin habe ich zeigen können, daß die allgemeine Form der aus Gann's Messungen ableitbaren „reduzierten" Koagulationskurve sich in einfacher Weise aus den obigen Formeln erklären läßt, wenn man die allmähliche Vergrößerung des „wirksamen Volums" infolge der Koagulation ins Auge faßt. Die Gestalt dieser Kurve, welche der Formel

$$f(t) = a + b\left(\frac{t}{t+T}\right)^3$$

entspricht, erinnert einigermaßen an die von Freundlich und Ishizaka dargestellten Viskositätskurven.

Das Gesagte beweist wohl, daß die theoretische Interpretation der Viskositätskurven koagulierender Kolloide eine recht komplizierte Sache ist und nur mit großer Vorsicht Rückschlüsse auf den Mechanismus der Koagulation zu ziehen gestattet. Doch eignet sich die Viskositätsmethode sehr gut dazu, eine der wichtigsten Fragen dieses Gebietes, die Abhängigkeit des Wirksamkeitskoeffizienten ε

[1]) Siehe z. B. H. Freundlich u. N. Ishizaka, J. Gann, loc. cit.

von der Elektrolytkonzentration, aufzuklären. Hierzu ist es nur nötig, die bei bestimmtem Kolloidgehalt und verschiedenen Elektrolytkonzentrationen erhaltenen Viskositätskurven zu vergleichen und, falls sie sich als ähnlich erweisen [1]), daraus das Verhältnis der betreffenden Zeitparameter abzuleiten. So fand ich z. B. aus den Gann'schen Tabellen, daß die relativen Werte der Koagulationszeiten für 60, 70, 80, 100 Millimol KCl i. L. im Verhältnis stehen von:

$$T_{100} : T_{80} : T_{70} : T_{60} = 1 : 2{\cdot}75 : 5{\cdot}92 : 12{\cdot}7.$$

Gann und Freundlich finden nach einer anderen, weniger rationellen Methode ziemlich ähnliche Zahlenverhältnisse und schliessen — ähnlich wie früher Paine — daß die Koagulationsgeschwindigkeit einer hohen Potenz (2 bis 8) der Elektrolytkonzentration proportional ist. Dagegen möchte ich bemerken, daß ein Potenzgesetz hier überhaupt von vornherein ausgeschlossen ist, da ja unterhalb des „Schwellenwertes" überhaupt keine merkliche Koagulation eintritt, dagegen bei großen Konzentrationen nach Zsigmondy ein Maximalwert der Geschwindigkeit erreicht wird.

Die empirische Festlegung dieser Verhältniswerte im ganzen Konzentrationsbereiche würde sehr wichtige quantitative Aufschlüsse über die Wirksamkeit verschiedener Ionenarten geben, und hier eröffnet sich auf Grund unserer Theorie ein weites Feld für exakte systematische Arbeit. Dieselbe würde es ermöglichen, die Natur der koagulierenden Anziehungswirkungen näher zu präzisieren, und würde so zum weiteren Ausbau der oben dargelegten Koagulationstheorie beitragen, deren allgemeine Grundsätze durch das vorliegende Tatsachenmaterial wohl als genügend sichergestellt betrachtet werden können.

[1]) Abweichungen vom Ähnlichkeitsgesetz weisen auf eine starke Adsorption des wirksamen Elektrolyten oder auf eine Abhängigkeit des Koeffizienten ε von der Teilchengröße hin.