

# Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen.

Von

M. v. Smoluchowski.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 9. 16.)

## 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<sup>1)</sup> dar, da die mathematische Wiedergabe derselben auf aussergewöhnliche Schwierigkeiten stösst.

In den interessanten Arbeiten<sup>2)</sup> 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<sup>3)</sup>.

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 um-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B.: A. Galecki, 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).

<sup>2)</sup> 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).

<sup>3)</sup> Siehe Abschnitt VI.

gekehrten, 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 werden<sup>1)</sup>, welches ich infolge einer Anregung Prof. R. Zsigmondys 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

<sup>1)</sup> Die Hauptresultate habe ich in einem von der Wolfskehlstiftung veranstalteten Vortragszyklus in Göttingen, 20.—22. Juni, mitgeteilt; siehe Physik. Zeitschr. 17, 557, 585 (1916).

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 stehenden Komponenten gemischt ist. Einfache Gesetzmässigkeiten bestehen in letzterem Falle nur für die Änderungen der Molekülzahlen; 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 Zsigmondys Methoden an kolloiden Goldlösungen ausführen lassen<sup>1)</sup>.

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 berichten wird, und ist zu hoffen, dass in Zukunft auf diese Weise ein umfangreicheres, exakt definiertes Versuchsmaterial erhalten werden wird. Vorläufige, von Zsigmondy gütigst 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 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

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

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 elektrosmotischen und kataphoretischen Erscheinungen bekannten Verminderung der Teilchenladung parallel geht und ursächlich eng zusammenhängt.

Hardy<sup>1)</sup>, welcher diesen Zusammenhang zuerst bemerkte, wollte ihn durch eine Schutzwirkung der elektrischen Doppelschicht der Teilchen erklären, indem das Niedersinken der Teilchen kataphoretische „Dornsche“ Ströme erregen müsste, welche der Bewegung entgegenwirken müssten. Zweifellos besteht tatsächlich ein solcher Effekt, doch kommt er praktisch nicht in Betracht<sup>2)</sup>; 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.

Billiter<sup>3)</sup> 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 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

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

<sup>2)</sup> Vgl. M. v. Smoluchowski, Krak. Anz. 1903, S. 182; und d. Artikel „Elektrische Endosmose und Strömungsströme“ in Graetz's Handbuch d. Elektr. II 2 (1914) S. 420.

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

der weitgehenden quantitativen Übereinstimmung der elektromotischen und kataphoretischen Erscheinungen mit der Helmholtzschen 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. Hatscheks<sup>1)</sup> nachgewiesen, derzufolge die Stabilität der Kolloide eine Wirkung der elektrostatischen, einfach nach dem Coulombschen 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 Teilchenabstand hin wirksamer Fernkräfte ist also gewiss unhaltbar, und wir müssen Kraftwirkungen annehmen, die erst bei unmittelbarer Annäherung der Teilchen merklich werden.

Nach Bredig<sup>2)</sup> handelt es sich um eine Erscheinung, welche den Veränderungen der Oberflächenspannung von Quecksilber infolge Polarisation 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. Ellis<sup>3)</sup> 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 Freundlich<sup>4)</sup> geäussert. Demgemäss

<sup>1)</sup> E. Hatschek, Kolloid-Zeitschr. 9, 159 (1911).

<sup>2)</sup> G. Bredig, Anorg. Fermente 1901.

<sup>3)</sup> Ridsdale Ellis, Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 321 (1911).

<sup>4)</sup> H. Freundlich, Kapillarchemie 1900, S. 261, 347; Zeitschr. f. physik. Chemie 73, 385 (1910). In etwas anderer Weise hat H. Paine diesen Gedanken

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 ein Drittel vermindert hat<sup>1)</sup>. 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 Gleichgewichtes<sup>2)</sup> 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

---

aufgenommen: Kolloid-Zeitschr. 11, 119 (1912). Siehe auch H. Freundlich u. N. Ishizaka, Kolloid-Zeitschr. 12, 285 (1913).

<sup>1)</sup> F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 186 (1914).

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

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 Perrin<sup>1)</sup> in ganz exakter Weise nachgewiesen, dass deren Teilchen (Radius  $0.33 \mu$ ) unter normalen Umständen mit einer Abstossungssphäre von der Grössenordnung des 1.7fachen 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 geraten. Die „Adagulation“ an der Glaswand, welche von L. Brillouin<sup>2)</sup> 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 Brownsche 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 Koagulationstendenz nicht verantwortlich gemacht werden kann.

Es ist übrigens durch Svedbergs Messungen<sup>3)</sup> direkt experimentell nachgewiesen worden, dass die Intensität der Brownschen 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 Brownschen Bewegung zurückführen.

<sup>1)</sup> J. Perrin, Compt. rend. 158, 1168 (1914); R. Costantin, Compt. rend. 158, 1171, 1341 (1914).

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. 27, 412 (1912). Vgl auch M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. 124, 263 (1915) und den eingangs erwähnten Göttinger Bericht.

<sup>3)</sup> The Svedberg, Die Existenz der Moleküle, 1912, S. 105.

Dies bezieht sich auch auf N. Pappadàs Überlegungen<sup>1)</sup>, denen zufolge die Stösse der diffundierenden Ionen eine Hemmung der Brownschen 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.

Unsere bisherigen Ausführungen dürften genügen, um die Grundannahme<sup>2)</sup> 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 Brownschen 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 Atomrädern und benutzen diese

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. N. Pappadà, Kolloid-Zeitschr. 9, 265 (1911).

<sup>2)</sup> 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.



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 Entladung<sup>1)</sup> 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, kugelförmigen Teilchen besteht, deren Anzahl pro Volumeinheit mit  $\nu_0$  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 Brownschen 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 Brownschen 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  $\dots$  Teilchen, auf Grund der Angabe der Grössen, welche das ganze System charakterisieren, nämlich der ursprünglichen Anzahl  $\nu_0$ , der Grösse des Wirkungsradius  $R$  und der Geschwindigkeitskonstante  $D$  der Brownschen Bewegung.

Gewisse Schlüsse lassen sich nun ohne spezielle Berechnung, allein auf Grund der Tatsachen ziehen, dass der Koagulationsverlauf eine Funktion jener drei Grössen sein soll. Aus dem Schema der Dimensionen:  $\nu_0 \sim l^{-3}$ ;  $R \sim l$ ;  $D \sim l^2 t^{-1}$  ersieht man nämlich, dass die

<sup>1)</sup> Experimentell ist dieser Grenzfall durch die im Abschnitt IV auseinandergesetzten Merkmale charakterisiert.

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 gegebenem  $\nu_0$  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<sup>1)</sup>:

$$D = \frac{H\theta}{N} \frac{1}{6\pi\mu a} \quad \frac{R^2 T}{N} \quad (1)$$

proportional dem Verhältnis  $\frac{\mu}{\theta}$  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 Brownschen Molekularbewegung und des Diffusionsmechanismus lösen<sup>2)</sup>. Der Vorgang, welchen man Diffusion nennt, ist nämlich im Grunde einfach der resultierende Gesamteffekt der Brownschen Bewegungen der einzelnen Teilchen. Ein jedes bewegt sich, unabhängig von den übrigen, nach Massgabe der Verteilungsformel:

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

welche angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein vom Nullpunkt ausgehendes Teilchen in der Zeit  $t$  eine Abszisse  $x \dots x + dx$  erreicht,

<sup>1)</sup> Ausnahmsweise möge in dieser Arbeit die absolute Temperatur mit  $\theta$  bezeichnet werden, um die Zweideutigkeit mit der Koagulationszeit zu vermeiden.

<sup>2)</sup> Diesbezügliche Einzelheiten in den eingangs erwähnten Göttinger Vorträgen.

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

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

als identisch mit dem Diffusionskoeffizienten des Teilchenschwarms; sein Wert ist im Falle kugelförmiger Teilchen durch die Einsteinsche 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 Brownschen 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  $\nu_0$  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:

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

und diese Gleichung wird durch die Funktion:

$$u = \frac{c}{\sqrt{4\pi Dt}} \left( 1 - \frac{r}{\sqrt{4Dt}} \right) e^{-\frac{r^2}{4Dt}}$$

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

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 Menge<sup>1)</sup>:

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

und die gesamte bis zur Zeit  $t$  eingeströmte Menge:

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

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  $c = \frac{1}{V}$ ):

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

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:  $e^{-nW}$ . Da nun  $\frac{n}{V}$  gleich der Teilchenzahl pro Volumeinheit  $\nu_0$  ist, erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, dass in jener Zeit keine Anlagerung eingetreten sei:

$$U_t = e^{-4\pi DR\nu_0 \left[ t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right]} \quad (9)$$

Behufs Vereinfachung der Rechnungen wollen wir in diesen Ausdrücken von nun an das zweite Glied der Klammer weglassen, indem

<sup>1)</sup> Diese Formel ermöglicht eine Behandlung mancher anderer analoger Fälle; sie gilt beispielsweise für die Wasserdampfmenge, welche sich an einem unter dem Sättigungspunkt abgekühlten Wassertröpfchen niederschlägt.

wir annehmen, dass wir den Koagulationsverlauf in solchen Zeitpunkten studieren, wo die Bedingung  $t \gg \frac{R^2}{D}$  erfüllt ist. In den später zu besprechenden Versuchen Zsigmondys betrug die Länge des hierdurch ausgeschlossenen Anfangsstadiums ca.  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Sekunden, was die praktische Bedeutungslosigkeit<sup>1)</sup> 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  $\nu_0$  pro Volumeinheit:

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

Würden wir nun anstatt eines einzigen hervorgehobenen Teilchens eine Anzahl  $\nu_0$  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  $\nu_1$  beträgt:

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

und die Anzahl der im Zeitraum  $dt$  stattfindenden Anlagerungen wäre:

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

d. h. die prozentuale Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen<sup>2)</sup> wäre gegeben durch:

<sup>1)</sup> Die Vernachlässigung des Zusatzgliedes ist offenbar auch für Fälle gestattet, wo die Zahl  $\nu_0$  zeitlich variabel ist, falls nur die Änderung von  $\nu_0$  genügend langsam erfolgt, d. h. falls sie gering ist innerhalb der Zeitdauer  $\frac{R^2}{D}$ . 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  $\frac{D}{R^2}$ , was darauf hinauskommt, dass  $4\pi R^3\nu_0 \ll 1$  sei, eine Bedingung, die höchstens für äusserst konzentrierte Lösungen ungültig sein dürfte.

<sup>2)</sup> 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  $\nu_1$ , 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

$$-\frac{dv_1}{v_1} = 4\pi DRv_0 dt. \quad (12)$$

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  $v_1$  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  $v_0$  durch  $v_1$  ersetzt. Auf diese Weise würde die charakteristische Reaktionsgleichung zweiter Ordnung resultieren:

$$\frac{1}{v_1^2} \frac{dv_1}{dt} = -4\pi DR, \quad (13)$$

welche das Integral ergäbe:

$$v_1 = \frac{v_0}{1 + 4\pi DRv_0 t} = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{T}} \quad (14)$$

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

$$T = \frac{1}{4\pi DRv_0} \quad (15)$$

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 Brownschen 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 Brownsche Molekularbewegungen nach Massgabe der Diffusionskonstanten  $D_1$ ,  $D_2$  ausführen,

handelt. Mit anderen Worten: die Formel (10) ist genau richtig, wenn man sie auf das Stattfinden einer erstmaligen Anlagerung an das hervorgehobene Teilchen bezieht.

wiederum eine Brownsche 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:

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

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

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:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1 + 8\pi D R \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + \frac{2t}{T}} \quad (16)$$

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  $4\pi D_{1n} R_{1n} \nu_n$  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:

$$\frac{1}{4\pi} \frac{d\nu_1}{dt} = - D_{11} R_{11} \nu_1^2 - D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 - D_{13} R_{13} \nu_1 \nu_3 - \dots \quad (17)_1$$

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:

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

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

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

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

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

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 Zsigmondys 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:

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



Für gleiche Radien  $R_i = R_k$  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<sup>1)</sup>:

$$4\pi D_{ik} R_{ik} = 8\pi DR = 2\alpha \tag{19}$$

setzen und erhalten derart das Gleichungssystem:

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

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

$$v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + \dots = \Sigma v \tag{21}$$

eingeführt wird, so nimmt jenes System die Gestalt an:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_1}{dt} &= -v_1 \Sigma v, \\ \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_2}{dt} &= \frac{v_1^2}{2} - v_2 \Sigma v, \\ \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_3}{dt} &= v_1 v_2 - v_3 \Sigma v, \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_k}{dt} &= \frac{1}{2} [v_1 v_{k-1} + v_2 v_{k-2} + v_3 v_{k-3} + \dots + v_{k-1} v_1] - v_k \Sigma v \end{aligned} \right\} \tag{22}$$

und durch Summierung sämtlicher Gleichungen erhält man die Differentialgleichung für  $\Sigma v$ :

<sup>1)</sup> 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 Anm. S. 153.

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

aus welcher nunmehr folgt:

$$\Sigma\nu = \frac{\nu_0}{1 + \alpha\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + 4\pi DR\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + \frac{t}{T}}. \quad (23)$$

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

$$\left. \begin{aligned} \nu_1 &= \frac{\nu_0}{[1 + \alpha\nu_0 t]^2} = \frac{\nu_0}{[1 + 4\pi DR\nu_0 t]^2} = \frac{\nu_0}{\left[1 + \frac{t}{T}\right]^2}, \\ \nu_2 &= \nu_0 \frac{\alpha\nu_0 t}{[1 + \alpha\nu_0 t]^3}, \\ \nu_3 &= \nu_0 \frac{[\alpha\nu_0 t]^2}{[1 + \alpha\nu_0 t]^4}, \\ \nu_k &= \nu_0 \frac{[\alpha\nu_0 t]^{k-1}}{[1 + \alpha\nu_0 t]^{k+1}}. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

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  $\Sigma\nu$  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  $T = \frac{1}{\alpha\nu_0}$  nur noch ein Viertel der Anfangszahl  $\nu_0$  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  $\nu_2 = \frac{1}{27}\nu_0$ , 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:

$$\nu_k = 4\nu_0 \frac{(k-1)^{k-1}}{(k+1)^{k+1}}$$

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  $\frac{t}{T}$ , 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 ausge-

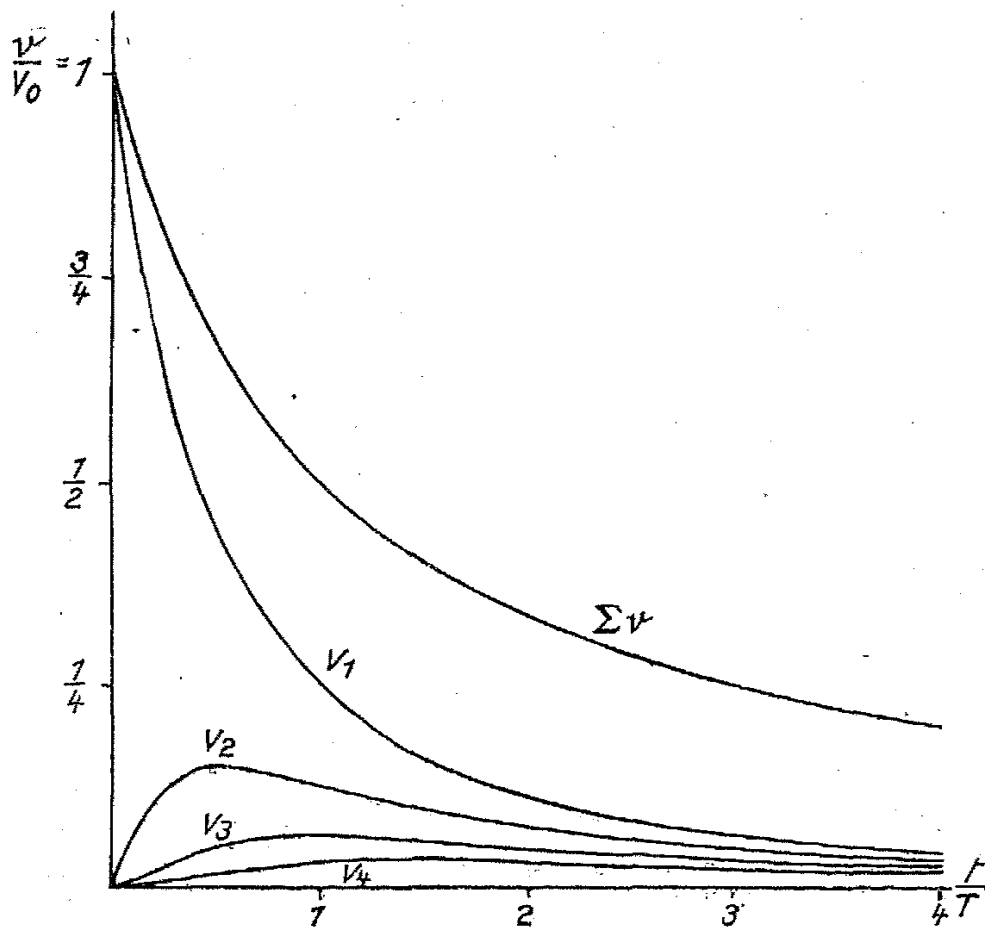


Fig. 1.

drückten Koagulationskurven von der Art und Grösse der Teilchen, von der Konzentration der Lösung, der Art des Mediums, 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  $T$  mit  $v_0$  direkt proportional sein muss, ferner, dass  $T$  auch in hohem Masse von der Art der Teilchen und des Mediums abhängig ist.

## IV. Vergleich mit Zsigmondys Messungen.

Den Anlass zum Ausbau der vorstehenden Theorie hatten, wie erwähnt, gewisse Messungen Zsigmondys 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 <sup>1)</sup>	Millimol i. Liter
$T$	> 150	12	7.2	7	7	6	6.5	7.5	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. Galeckis<sup>2)</sup>, 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 Ultrasteilchen; 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 homogenen 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

<sup>1)</sup> Die Abweichungen von 7 Sek. bei 50 bis 500 Millimol liegen innerhalb der Beobachtungsfehler. Bei sehr hohem Elektrolytgehalt wurde infolge Zähigkeits-erhöhung eine Verlangsamung der Koagulation beobachtet.

<sup>2)</sup> Loc. cit. S. 181.

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  $\nu_1$  in willkürlicher Masse; mit Hilfe des Wertes für  $t = 0$  wurden ausser denselben die nach Formel (24)<sub>1</sub> zu berechnenden Werte der reziproken Koagulationszeit:

$$\frac{1}{T} = 4\pi DR\nu_0 = \frac{1}{t} \left[ \sqrt{\frac{\nu_{10}}{\nu_1}} - 1 \right] \quad (25)$$

ermittelt und in der dritten Reihe zusammengestellt; in der vierten

Versuch D.

$$\nu_0 = 0.80 \cdot 10^{10}; \quad r = 13.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

$t$	$\nu_1$	$\frac{1}{T}$	$\nu_1$ 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

$$\text{Mittel: } \frac{1}{T} = 0.0299; \quad \frac{R}{r} = 1.40.$$

Versuch E.

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

$t$	$\nu_1$	$\frac{1}{T}$	$\nu_1$ 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	0.0408	0.25

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

## Versuch F.

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

$t$	$\nu_1$	$\frac{1}{T}$	$\nu_1$ 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

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

Reihe finden sich die sodann nach (24)<sub>1</sub> mit Hilfe des Mittelwertes von  $\frac{1}{T}$  zurückberechneten  $\nu_1$ -Werte.

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 (S. 141), welche insbesondere das erste Anfangsstadium beeinflusst. Doch erscheint eine solche Erklärung unstatthaft, da eine Kontrolle mit Hilfe der a. a. O. 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  $\frac{1}{T}$  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  $\nu_1$  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  $\nu_0$ -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  $r$ :

$$\frac{R}{r} = \frac{N}{H\Theta} \frac{3\mu}{2\nu_0} \frac{1}{T}. \quad (26)$$

Die hiernach berechneten Werte  $\frac{R}{r}$  schwanken in jenen Versuchsreihen von 1.40 bis 3.12. Würde  $\frac{R}{r} = 2$  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 Zsigmondys 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:

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

wo  $\varepsilon$  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  $\varepsilon$  und  $\nu_0$  abhängigen Maßstab der „Koagulationszeiten“:

$$T = \frac{3}{4} \frac{N\mu}{H\Theta} \frac{1}{\varepsilon\nu_0} \quad (27)$$

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  $\varepsilon$  und  $\nu_0$  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:

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

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  $\varepsilon\nu_0 t = \vartheta$ ;  $\frac{\nu_k}{\nu_0} = n_k$ ; usw. ein, so erhalten dieselben die Gestalt:



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

welche von  $\nu_0$ ,  $\varepsilon$  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  $\varepsilon$  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 Einzelteilchen<sup>1)</sup> — 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 Odéns Schwefelsole) ist derartige sicher festgestellt, allerdings gehen letztere weit über den Rahmen dieser Theorie hinaus, doch könnten vielleicht auch hier derartige Komplikationen auftreten, namentlich bei Vorgängen, welche vom Bereich der raschen Koagulation weit entfernt sind<sup>2)</sup>.

Bei allen bisherigen Überlegungen ist übrigens eine stillschweigende Voraussetzung gemacht: dass der Elektrolytgehalt, welcher die Grösse des  $\varepsilon$  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. Gann<sup>3)</sup> wäre dies für die schwach koagulierenden, also vor allem die einwertigen anorganischen Ionen gültig, während die stark koagulierenden, mehrwertigen und or-

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Möglicherweise gehören hierher auch gewisse, von G. Wiegner [Kolloid-Zeitschrift 8, 227 (1911)] und A. Galecki (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.

<sup>3)</sup> H. R. Kruyt u. J. van der Spek, Versl. Akad. Amsterdam 1915, p. 1104; J. Gann, Kolloid-Beihefte 8, 113 (1916).

ganischen Ionen im allgemeinen auch stark adsorbiert werden, also einen abweichenden Verlauf der Koagulation hervorrufen. Solche verschiedenartige Komplikationen des Koagulationsverlaufs sind insbesondere in Ganns später zu besprechender Arbeit zutage getreten.

Da die theoretisch rationellste Methode der Teilchenzählungen<sup>1)</sup> 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. Paines Messungen.

Das soeben theoretisch abgeleitete Ähnlichkeitsgesetz ist zuerst von H. Paine als Resultat seiner experimentellen Messungen in einer sehr bemerkenswerten Arbeit<sup>2)</sup> ausgesprochen worden. Paine studierte den Verlauf der Koagulation von Bredigschen  $Cu(OH)_2$ -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 Wirksamkeitskoeffizienten  $s$  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

<sup>1)</sup> Die in anderer Hinsicht interessante Arbeit A. Galeckis kommt hier aus dem S. 148 berührten Grunde (Ungleichförmigkeit der Teilchen) nicht in Betracht.

<sup>2)</sup> H. Paine, Kolloidchem. Beihefte 4, 24 (1912); Kolloid-Zeitschrift 11, 115 (1912).

desselben sehr bald der Zustand der vollständigen Entladung erreicht, wo die Koagulationszeit von der Elektrolytkonzentration gar nicht mehr wesentlich<sup>1)</sup> beeinflusst wird (vgl. S. 148). 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  $\varepsilon$  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, Fällungswerten u. dergl. in recht roher Weise beantwortet wird, exakt gelöst.

Paines 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 erscheint die Existenz der Inkubationszeit mit unserer Theorie unvereinbar zu sein. Betrachten wir aber den Mechanismus der „kalten“ Methode Paines 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 Brownschen 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

<sup>1)</sup> Auch bei eventuell eintretender Umladung würde das Potenzgesetz nicht für den ganzen Koagulationsverlauf gültig sein.

das Geschwindigkeitsgefälle  $\frac{\partial u}{\partial x}$ , so ist  $\approx \frac{\partial u}{\partial x}$  die Geschwindigkeit der Schicht  $x \dots x + dx$ , von welcher der Teil  $2 dx \sqrt{R^2 - x^2}$  in den Bereich der Wirkungssphäre gehört; die Anzahl der pro Sekunde die Wirkungssphäre durchstossenden Teilchen wird also gegeben durch:

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

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

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

Es hängt also die koagulierende Wirkung des Umrührens in erster Linie von der Teilchengrösse ab. Nehmen wir z. B. für Zsigmondys Goldlösungen ( $r = 2.4 \cdot 10^{-6}$  cm) ein Geschwindigkeitsgefälle  $\frac{\partial u}{\partial x} = 1$  an, so würde sich  $\beta$  von der Grössenordnung  $10^{-6}$  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 bilden<sup>1)</sup>. 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:

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

<sup>1)</sup> Ähnliche Vermutungen, in weniger bestimmter Form geäussert, finden sich auch bei Paine.

welcher für grosse Werte der Zahl  $k$  und des Verhältnisses  $\frac{t}{T}$  übergeht in:

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

wenn die Grösse  $\frac{t}{T}$  mit  $x$  bezeichnet wird. Die (punktirte) Kurve  $y$  (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  $x = \frac{1}{3}$  entsprechenden Wendepunkt ersetzt ist.

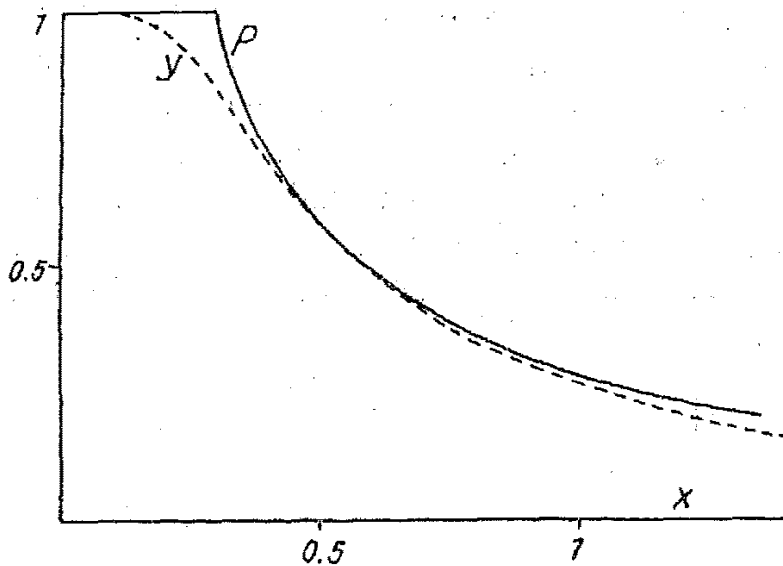


Fig. 2.

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.

#### 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 Paines. Freundlich und Ishizaka bestätigten nämlich den zweiten Teil des Ähnlichkeitsgesetzes, indem die Kurven, welche für koagulierendes  $Al(OH)_3$ -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  $\varepsilon$  von der Teilchengrösse beruhen könnten (vgl. S. 153).

Was aber noch wichtiger ist, der erste Teil des Ähnlichkeitsprinzips wäre zufolge Ganns Messungen<sup>1)</sup> 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:

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

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:

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

dagegen für den späteren Verlauf eine analoge Gleichung zweiter Ordnung:

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

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

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

Dabei treten aber selbst in den betreffenden beschränkten Anwendungsgebieten fast für jede Kurve beiderseitige, bis über 20 % be-

<sup>1)</sup> Vgl. insbesondere S. 85–89 und S. 103–114.

tragende Schwankungen der Konstanten  $k$  auf. Dieselben scheinen 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<sup>1)</sup> 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  $\left[ x = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_\infty - \mu_2} \right]$ , 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<sup>2)</sup>. Es folgt dies sowohl aus theoretischen Überlegungen, wenn Einsteins 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

Während also bei genügend verdünnten Zerteilungen kugelförmiger starrer Teilchen die Einsteinsche Formel:

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

<sup>1)</sup> 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. Ganns Arbeit).

<sup>2)</sup> Vgl. M. v. Smoluchowski, Kolloid-Zeitschrift 18, 190 (1916).

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

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  $\varphi$ -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  $\frac{\nu_2}{\nu_1}, \frac{\nu_3}{\nu_1} \dots \frac{\nu_k}{\nu_1}$  gleich sind, müssen also ihre wirksamen Volumina  $\varphi$  im Verhältnis des Substanzgehaltes, also auch der anfänglichen Teilchenzahlen  $\nu_0$ , stehen.

Da andererseits jene Verhältnisse  $\frac{\nu_2}{\nu_1}$  usw. gemäss den Formeln (24) gewisse Funktionen der Zeit und des Parameters  $\frac{1}{T} = \frac{4HT}{3N\mu} \varepsilon \nu_0$  sind, folgt, dass die Viskosität als Funktion der Zeit und der Anfangskonzentration des Kolloids gegeben sein wird durch einen Ausdruck von der Form:

$$\mu = F[\nu_0 \Phi(\nu_0 t)]. \quad (33)$$

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“  $\frac{\varphi}{\nu_0} = \Phi$ , welches wir kurz als „reduziertes“ Volumen bezeichnen wollen. Dieses ist wieder eine Funktion des Produktes aus der Zeit und der ursprünglichen Teilchenzahl  $\nu_0$ , welches man als „reduzierte“ Zeit  $\vartheta$  bezeichnen könnte.

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

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

annahm 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  $\mu_{\infty}$  berechnete. Es ergab sich:

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

Diese Berechnungsart wäre ganz gerechtfertigt, wenn die betreffenden  $\mu_{\infty}$ -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  $\varphi$  als Funktion von  $\vartheta$ ] ersieht man, dass zur Zeit  $t = 90$  Minuten beim Gehalt 1.1 noch nicht der Endwert von  $\varphi$ , 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:

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

Auf Grund dieser Formel habe ich in den von Gann angegebenen Tabellen für jeden Zähigkeitswert  $\mu$  das zugehörige wirksame Volumen  $\varphi$  berechnet und die durch den Gehalt  $g$  dividierten Zahlen  $\varphi$  — welche somit relative Werte des reduzierten Volumens  $\Phi$  bilden — mit den zugehörigen Werten der reduzierten Zeiten  $\vartheta$  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  $\Phi$  und der reduzierten Zeit  $\vartheta$  besteht. Als Beispiel seien die zwei extremen, auf den Gehalt 1.1 und 4.0 bezüglichen Tabellen angeführt (wobei die Zähigkeiten durch die direkt beobachteten Ausflusszeiten ersetzt sind).

Gehalt: 1.1 g.

$t$	$\mu$	$\vartheta$	$\Phi_{rel}$
0	52.4	0	0.138
2	53.0	2.2	0.185
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

Gehalt: 4.0 g.

$t$	$\mu$	$\vartheta$	$\Phi_{rd}$
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 S. 159 ersichtlich), was wohl einer zufälligen Fehlerquelle zu-

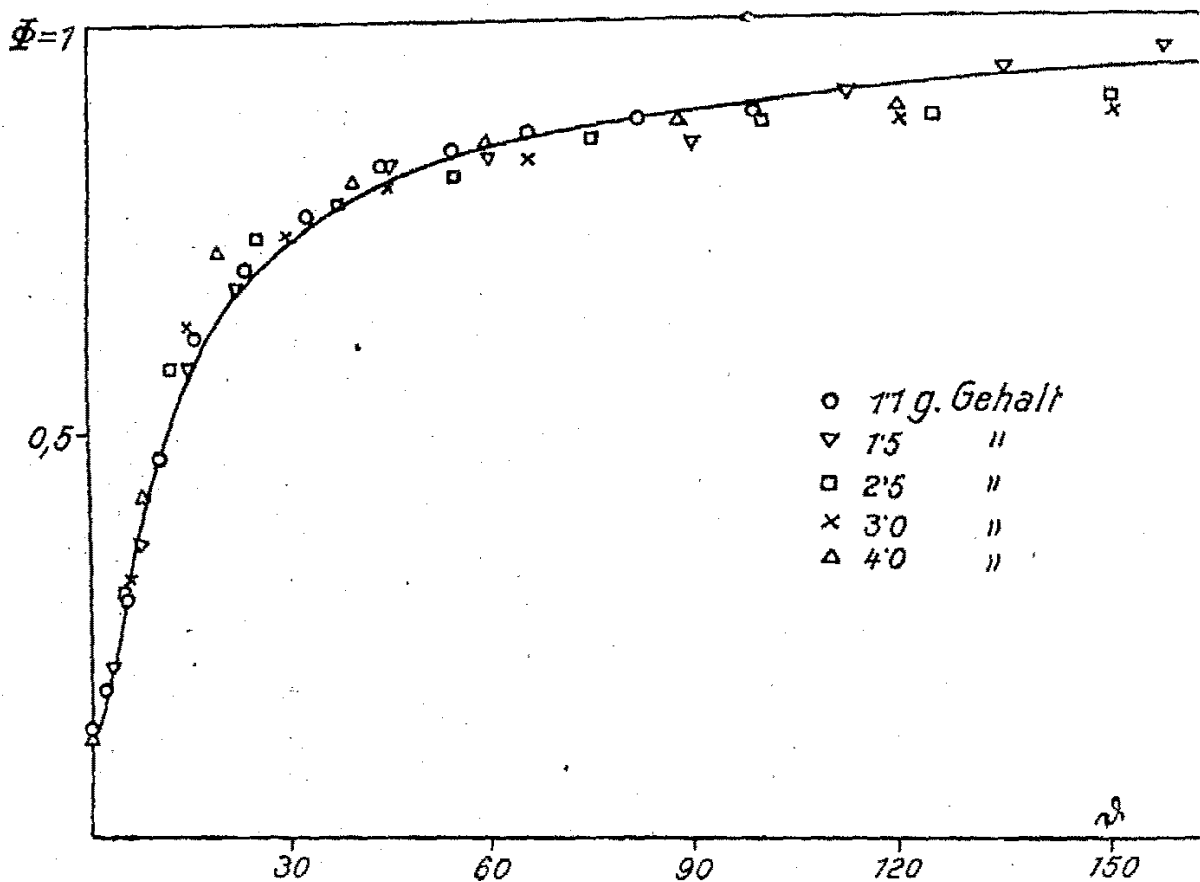


Fig. 3.

zuschreiben ist. Die graphische Darstellung der auf die Werte des Gehaltes 1.1, 1.5, 2.5, 3.0, 4.0 g bezüglichen  $\Phi$ ,  $\vartheta$  Werte (Fig. 3) führt uns den Grad der Ähnlichkeit noch besser vor Augen. Als angenäherter empirischer Ausdruck jenes Zusammenhanges ist in dieselbe auch die Kurve:

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

ingezeichnet, 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  $\left( \frac{3\sqrt{2}}{\pi} \text{ mal} \right)$  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  $\sigma$ , das Kugelvolumen mit  $\omega$  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:

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

würde man somit theoretisch genau dieselbe Formel ableiten wie jene (35), welche wir als angenäherten empirischen Ausdruck der Messungen Ganns 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 Zusammenballen zu dichten Aggregaten, sich auf derlei zu Gelen koagulierende Kolloide wie  $Al(OH)_3$  gewiss nicht anwenden lässt. Der prozentuell so bedeutende Einfluss<sup>1)</sup> des Gehaltes auf die Zähigkeit der unkoagulierten Lösung beweist, dass schon das wirksame Volumen der Primärteilchen ca. 50mal grösser war als ihr Eigenvolumen, und der Wert des Verhältnisses  $\frac{\sigma}{\omega}$  zeigt, dass auch der Volumzuwachs 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.

<sup>1)</sup> Denn das Glied  $0.198\varphi$  der Formel (34) entspricht dem Glied  $\frac{5}{2}\varphi$  der Formel (32) Einsteins, also beträgt das wirksame Volumen:  $\varphi = 0.0792\Phi$ . Bei einem Gehalt 1.1 g  $Al(OH)_3$  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.

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  $\epsilon$  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 empirischen Formel (31)<sub>1</sub> als Geschwindigkeitskonstante auffassten und die so gefundene Beziehung zwischen  $k_1$  und  $c$  schliesslich durch zweikonstantige Formeln:  $k_1 = \alpha c^p$  [mit Exponenten  $2 < p < 8$ ] 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 verwischen kann, und da überdies das direkte Verfahren weit einfacher ist.

So findet man durch direkte Vergleichung der Zeiten<sup>1)</sup>, 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*-Salicylat bezüglichen Zahlenreihen (Tabelle 39) in Betracht, so finden wir nachstehende Zeiten  $t_5$  und  $t_8$  für die zugehörigen Viskositätswerte  $\mu$ :

$\mu$	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,

<sup>1)</sup> a. a. O. Tabellen 16, 22, 23, 24.

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 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 S. 142 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  $T \left( = \frac{3}{4} \frac{N}{H\Theta} \frac{\mu}{v_0} \right)$  bereits bei einer Teilchenzahl  $v_0 = \frac{1}{3} \cdot 10^{-12} N$ , d. i. für  $\frac{1}{3} \cdot 10^{-9}$  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  $\epsilon$  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 Geschwin-

digkeit 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 unbekanntenen, beim Zusammenstoss wirksamen Ursache in Betracht. Dabei muss der Koeffizient  $\varepsilon$  mit steigender Temperatur bedeutend zunehmen, da die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen für  $10^\circ$  Temperaturerhöhung meist auf das 2—2.5fache steigt, während die Veränderlichkeit der Zähigkeit  $\mu$  in der Formel für  $T$  nur eine Zunahme von ca. 20 % bewirken würde.

Bekanntlich hat sich Boltzmann in seiner Dissociationstheorie 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 dissociieren) 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 Brownsche 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  $\epsilon$  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. Paines, 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 anorganischer Ionen auftretenden Anomalien dürften entweder auf einer Abhängigkeit des  $\epsilon$  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.