Ueber die Koagulationsgeschwindigkeit des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols.

Von John A. Gann.

(Eingegangen am 1. Januar 1916.)

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	64
II. Experimenteller Teil:	
1. Die Herstellung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols	65
2. Die Adsorption der Anionen durch die Teilchen des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols	66
3. Die Messung der Koagulationsgeschwindigkeit mit Hilfe der Zähigkeit	72
4. Einiges über die Zähigkeit von $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Solen	81
5. Die Abhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit von verschiedenen Einflüssen	83
a) Einfluß des Alters des Sols auf die Koagulationsgeschwindigkeit	84
b) Einfluß des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalts auf die Koagulationsgeschwindigkeit	85
c) Einfluß des Koagulators auf die Koagulationsgeschwindigkeit	89
III. Theoretischer Teil:	
1. Die Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Koagulation	108
2. Die Abhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit von dem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt	111
3. Die Abhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit von der Natur und Konzentration des Koagulators	114
4. Zur Theorie der Koagulation	124
5. Die Bedeutung der Koagulationsgeschwindigkeit für biologische Vorgänge	133
IV. Zusammenfassung	135

Die Koagulationsgeschwindigkeit (abgekürzt Ko. G.) von hydrophoben Solen unter dem Einfluß von Elektrolyten ist in den letzten Jahren mehrfach untersucht worden. H. H. Paine¹⁾ hat derartige Messungen an einem Cu-Sol angestellt, das durch Zerstäuben von Cu-Drähten unter Wasser nach dem Verfahren von G. Bredig gewonnen worden war; dies Sol dürfte wohl eigentlich als ein Sol des Kupferoxyds oder -oxyduls anzusehen sein, zumal da es sich im Gegensatz zu anderen Solen der Edelmetalle als positiv erweist. Die Ko. G. wurde in der Weise gemessen, daß man die durch den Elektrolytzusatz vergrößerten Teilchen sich absetzen ließ, was unter geeigneten Bedingungen schnell geschah, und man dann den Gehalt an kolloidem Cu in der Lösung durch Titration mit HNO_3 bestimmen konnte, in der es sich in der Wärme rasch löste. Etwas später haben dann S. Miyazawa²⁾ und N. Ishizaka³⁾ die Ko. G. von $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Solen untersucht. Ihr Meßverfahren war weniger unmittelbar: mit der Vergrößerung der Teilchen wird das Sol gleichzeitig viel zäher, und sie maßen demgemäß die zeitliche Zunahme der Zähigkeit unter Benutzung eines Durchflußviskosimeters. Kürzlich hat ferner A. Lottermoser⁴⁾ einige Versuche mitgeteilt, bei denen er die Ko. G. von Wolframsäuresolen mit Hilfe der zeitlichen Aenderung der Lichtdurchlässigkeit verfolgte. Auch aus ultramikroskopischen Messungen von A. Galecki⁵⁾ an Goldhydrosolen läßt sich der zeitliche Verlauf der Koagulation ableiten.

Alle diese Messungen lassen einige sehr charakteristische Eigentümlichkeiten der Ko. G. erkennen: einmal ist der zeitliche Verlauf meist ausgesprochen autokatalytisch, ferner steigt die Geschwindigkeit auffallend stark mit steigender Elektrolytkonzentration an. Aber die Versuche sind noch in verschiedener Hinsicht lückenhaft. Selbst die ausgedehntesten Versuchsreihen, die N. Ishizaka's, umfassen nur zwei Elektrolyte bei verschiedenen Konzentrationen. Vor allem aber

¹⁾ H. H. Paine, Kolloidchem. Beih. 4, 24 (1912).

²⁾ S. Miyazawa, Journ. chem. Soc. Tokio 33, 1179, 1210 (1912).

³⁾ N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 97 (1913); H. Freundlich und N. Ishizaka, ebendort 85, 398 (1913).

⁴⁾ A. Lottermoser, Koll.-Zeitschr. 15, 145 (1914).

⁵⁾ A. Galecki, Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 174 (1912).

wurde bisher der Einfluß der Adsorption des koagulierenden Ions nur angenähert und nicht mit aller Folgerichtigkeit beachtet; ohne dies ist es aber unmöglich, die Abhängigkeit der Ko. G. von der Elektrolytkonzentration eindeutig festzustellen.

Diese Lücken sollten durch die nachfolgende Arbeit ausgefüllt werden. Es wurde für die Messungen wiederum das $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol gewählt, obwohl dies eine Reihe Nachteile mit sich bringt. Wie schon erwähnt, mißt man bei diesem Sol die Ko. G. an der Zunahme der Zähigkeit, ein Verfahren, das recht mittelbar ist, zumal da, wie später zu besprechen sein wird, der Zusammenhang zwischen Zunahme der Zähigkeit und der der Koagulation nicht gerade einfach ist. Dann ist das $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol ein positives Sol, es werden demgemäß die Anionen adsorbiert; man hat leider nur für eine geringe Zahl derselben analytische Verfahren, die sich auch für kleine Konzentrationen eignen. Bei den Kationen ist man etwas besser daran. Es wurden deshalb Versuche mit dem negativen V_2O_5 -Sol angestellt; bei diesem wurde aber keine regelmäßige Zunahme der Zähigkeit mit der Koagulation beobachtet und auch kein anderes Meßverfahren gefunden. Das $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol hat den Vorteil, daß man es verhältnismäßig konzentriert herstellen kann, die Adsorption daher recht merkliche Werte nimmt; jedenfalls größere als bei dem von H. H. Paine untersuchten Cu-Sol, bei dem die Messung der Ko. G. selbst wohl unmittelbarer und eindeutiger ist.

Experimenteller Teil.

1. Die Herstellung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols.

Die $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sole wurden nach dem Verfahren von W. Crum¹⁾ hergestellt.

Man ging von einer konzentrierten (etwa achtprozentigen) Lösung von essigsaurer Tonerde aus, wie sie in den Apotheken käuflich ist. Eine Mischung von fünf Teilen dieser Lösung und drei Teilen konzentrierter Essigsäure wurde auf dem Wasserbad so lange erhitzt, wie sich ein Niederschlag von zweifach essigsaurer Tonerde bildete. Es zeigte sich, daß diese Mischung eine größere Ausbeute an Niederschlag ergab, und daß dieser kristallinischer ausfiel, als wenn man keine Essigsäure zusetzte. Der Niederschlag wurde dann durch Umrühren mit Wasser und Zentrifugieren wiederholt gewaschen, und zwar 8—10mal mit destilliertem Wasser und schließlich zweimal mit doppelt destilliertem Wasser. Anfangs war das Waschwasser völlig klar, gegen Ende wurde es immer trüber, während gleichzeitig der ursprünglich kristallinische Niederschlag mehr und mehr zu einer klebrigen Masse wurde. Diese löste sich bei tüchtigem Umrühren in

¹⁾ W. Crum, Liebig's Ann. d. Chem. 89, 156 (1854).

der Siedehitze leicht in 100—200 Teilen doppelt destillierten Wassers zu einem klaren Sol. Man digerierte dann mehrere Tage lang, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war, und erhielt so schließlich eine klare, nur wenig opalisierende Flüssigkeit, die nach weiterem Eindampfen benutzt werden konnte. Es ist hier zu bemerken, daß man meist dann eher brauchbare Sole erhält, wenn man zuerst eine verdünnte Lösung herstellt, diese nach dem Klarwerden unter Umrühren noch 15–30 Minuten lang erhitzt, und sie darauf erst auf die gewünschte Konzentration eindampft. Sonst hat das Sol starke Neigung, nicht auf Elektrolytzusatz mehr oder minder gleichförmig zäher und fast gallertartig zu werden, sondern es gibt größere Flocken. Nur wenn es gallertartig wird, nimmt auch die Zähigkeit regelmäßig während der Koagulation zu, und das Sol ist für unsere Zwecke brauchbar. Im anderen Fall ist kein regelmäßiges Ansteigen der Zähigkeit bei der Koagulation zu beobachten.

Was die Beständigkeit des Sols anbetrifft, so mag hier nur erwähnt werden, daß es innerhalb der Versuchsdauer so gut wie unverändert blieb. Siehe näheres S. 84–85.

Der Gehalt des Sols wurde in der Weise festgestellt, daß $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit HNO_3 gelöst, aus dieser Lösung mit NH_3 gefällt und dann in bekannter Weise gewichtsanalytisch bestimmt wurde. HNO_3 gibt übrigens zuerst genau wie die anderen Elektrolyte eine gallertartige Fällung, die sich nur langsam löst; um sie vollständig zu lösen, muß man mit konzentrierter HNO_3 längere Zeit kochen.

Man kann gute haltbare Sole gewinnen, die bis zu 5 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L. enthalten. Es wurden in dieser Arbeit wesentlich folgende Sole benutzt:

Sol 1 mit 1,285 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L.

Sol 2 mit 5,000 g i. L.

Sol 3 wurde aus Sol 2 gewonnen durch Verdünnen auf 2,000 g i. L.

Sol 4 wurde aus Sol 2 gewonnen durch Verdünnen auf 1,100 g i. L.

2. Die Adsorption der Anionen durch die Teilchen des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols.

Es sollen zunächst die Adsorptionsversuche besprochen werden. Diese lassen sich hier nicht so einfach ausführen wie sonst, denn die koagulierten gröberen Teilchen setzen sich nicht ab und erlauben so ohne weiteres keine Bestimmung des Gehalts der Lösung nach der Adsorption, sondern sie bleiben in der Flüssigkeit verteilt und machen sie nur dickflüssiger. Man kann die gröberen Teilchen abzentrifugieren, wie es N. Ishizaka¹⁾ getan hat. Aber es stellte sich heraus, daß dies nicht ganz zuverlässig ist, zumal wenn man schwächer fällende Elektrolyte benutzt, und das Sol bei der betreffenden Elektrolytkonzentration nicht völlig koaguliert wird. Es erwies sich als viel besser,

¹⁾ N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 108 (1913).

Kolloidteilchen und Lösung durch Ultrafiltrieren von einander zu trennen, ein Verfahren, das vor allem zuerst von P. Maffia¹⁾ mit Erfolg angewandt wurde, um die Adsorption des „aktiven“ Elektrolyten beim $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol nachzuweisen. Während er zum Filtrieren Kollodiummembrane nach A. Cotton und H. Mouton²⁾ benutzte, verwandten wir das handliche Ultrafiltrationsverfahren nach R. Zsigmondy³⁾.

Die Versuche wurden folgendermaßen angestellt:

Zu 100 ccm des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols (Sol 3) wurden unter tüchtigem Umrühren 10 ccm der Elektrolytlösung hinzugefügt. Das Gemisch befand sich in einer Flasche in einem 25gradigen Thermostaten und wurde von Zeit zu Zeit mit der Hand umgeschüttelt. Nach dem Erreichen des Gleichgewichts wurde ein Teil der Flüssigkeit durch das Zsigmondy'sche Ultrafilter abgefiltert und das klare Filtrat analysiert. Besondere Aufmerksamkeit muß man den Filtern selbst zuwenden. Man benutzt dabei eine nasse Kollodiummembran, und muß ferner erst etwas Wasser durchsaugen, um die Membran in die richtige Lage zu bringen. Damit das Filtrat hierdurch nicht verdünnt wurde, trocknete man den Apparat erst sorgfältig mit einem Tuche, weiter verwarf man die ersten zwei Drittel des Filtrats und behielt bloß das letzte Drittel für die Analyse. Der nachfolgende Versuch läßt die Zuverlässigkeit des Verfahrens erkennen. Das Sol wurde mit einer $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung koaguliert — die Konzentration betrug nach dem Verdünnen 4,0 Millimol i. L. — und das Filtrat in vier Proben aufzufangen und analysiert. Tabelle I zeigt, daß man tatsächlich auf diesem Wege vertrauenswürdige Werte erhält; in ihr bedeutet das c wie in den nachfolgenden Tabellen die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung.

Tabelle I.

Nummer der Proben		c (Millimol i. L.)
Probe 1	0 — 25 ccm	—
„ 2	25 — 55 „	2,80
„ 3	55 — 80 „	3,00
„ 4	80 — 110 „	3,01

Tabelle II.

$c_0 = 2,00$ Millimol i. L.

$\Theta = 25^\circ$.

Zeit in Stunden	c (Millimol i. L.)
1,25	1,54
4	1,51
24	1,52
96	1,51

Es wurde zunächst geprüft, ob die Gleichgewichtskonzentration eindeutig und von der Zeit unabhängig erreicht wird. Dies war der Fall, wie die nachfolgende Versuchsreihe mit K-Salizylat (Tabelle II) erkennen läßt. c_0 ist die Anfangskonzentration, und zwar beziehen

¹⁾ P. Maffia, Kolloidchem. Beih. 3, 85 (1911).

²⁾ A. Cotton und H. Mouton, Les ultramikroskopos (Paris 1906), 117—121.

³⁾ R. Zsigmondy, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 447 (1910); R. Zsigmondy und R. Heyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 68, 169 (1910).

sich die Konzentrationsangaben stets auf Werte nach dem Verdünnen der Elektrolytlösung durch das Sol.

Hieraus geht weiter hervor, daß jedenfalls innerhalb der berücksichtigten Zeit auch kein sogenannter Adsorptionsrückgang¹⁾ eintritt, d. h. es wird nicht das adsorbierte Anion bei gleichzeitiger Vergrößerung der koagulierten Flocken an die Lösung zurückgegeben (siehe aber S. 116).

Ferner wurde ein Gleichgewichtsversuch in der gewohnten Weise ausgeführt: Es wurde das Sol mit einer verdünnten Elektrolytlösung gefällt, in einem Parallelversuch wurde erst mit einer konzentrierten Lösung koaguliert und dann nachträglich durch Wasserzusatz auf die gleiche Konzentration verdünnt. Im ersten Fall wurden 10 ccm einer zehnmillimolaren K-Salizylatlösung hinzugefügt, im anderen erst 5 ccm einer 20millimolaren Lösung und später noch 5 ccm Wasser. Beide Male war die Gleichgewichtskonzentration so gut wie gleich, 9,30 bzw. 9,34 Millimol i. L.

Mit den nachfolgenden Elektrolyten gelang es, die Adsorptionsisotherme zu prüfen: K-Salizylat, Na-Pikrat, K-Oxalat, $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6$. Bei allen erwies sich die gewöhnliche Adsorptionsisotherme $a = \alpha c^{\frac{1}{n}}$ als gültig.

Das Salizylation wurde kolorimetrisch auf Grund der starken Färbung mit $FeCl_3$ bestimmt; es wurde so verfahren, wie von N. Ishizaka²⁾ beschrieben worden ist.

Tabelle III.
Adsorption von Salizylation (K-Salizylat).

$$\alpha = 0,2576; \frac{1}{n} = 0,1192; \Theta = 25^\circ.$$

c_0 (Millimol i. L.)	c (Millimol i. L.)	a (beobachtet) [Millimol auf das g $Al(OH)_3$]	a (berechnet)
1,00	0,561	0,242	0,240
2,00	1,51	0,270	0,270
6,00	5,43	0,314	0,315
10,00	9,28	0,396 (?)	0,336

Wie wenig die Adsorptionsfähigkeit des Sols sich mit der Zeit ändert, geht aus der Tabelle IV hervor. Die Messungen wurden zwei

¹⁾ H. Freundlich und H. Schucht, Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 660 (1913); H. Freundlich und E. Hase, ebendort 89, 417 (1915).

²⁾ N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 106 (1913).

Monate später angestellt, die Werte stimmen aber weitgehend mit denen der Tabelle III überein.

Tabelle IV.
Adsorption von Salizylation
(K-Salizylat) [zwei Monate später]

$$\alpha = 0,2429; \frac{1}{n} = 0,1423; \Theta = 25^\circ.$$

c_0	c	a (beobachtet)	a (berechnet)
1,00	0,588	0,227	0,225
2,00	1,53	0,259	0,258
5,00	4,46	0,297	0,300
10,00	9,30	0,385 (?)	0,334

Der Gehalt an Pikration wurde ohne weiteres kolorimetrisch bestimmt. Es hat den Anschein, als ob bei diesem eine Sättigung¹⁾ erreicht würde.

Tabelle V.
Adsorption von Pikration (Na-Pikrat).

$$\alpha = 0,1443; \frac{1}{n} = 0,1504; \Theta = 25^\circ.$$

c_0	c	a (beobachtet)	a (berechnet)
1,00	0,746	0,140	0,138
2,00	1,72	0,154	0,157
4,00	3,68	0,176	0,176
10,00	9,68	0,176	—

Die Lösungen von Oxalation wurden mit einer $\frac{1}{25}$ norm. KMnO_4 -Lösung titriert.

Tabelle VI.
Adsorption von Oxalation (K-Oxalat).

$$\alpha = 0,2511; \frac{1}{n} = 0,1745; \Theta = 25^\circ.$$

c_0	c	a (beobachtet)	a (berechnet)
0,500	0,173	0,180	0,185
1,00	0,564	0,240	0,227
2,00	1,50	0,275	0,270
10,00	9,36	0,352	0,371

¹⁾ Siehe G. C. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 689 (1910); **77**, 641 (1911); **78**, 667 (1912); R. Marc, ebendort **75**, 710 (1911); **76**, 65 (1911); **81**, 641 (1913).

Das Ferrizyanion wurde durch Zusatz von Ferroion in Turnbullblau verwandelt, und die so erzielte kolloide Lösung dieses Stoffes kolorimetriert. Es stellte sich heraus, daß die Teilchen dieses Sols sich ohne weitere Vorsichtsmaßregeln zu schnell absetzen, und daß man deshalb ein Schutzkolloid, am besten Gummiarabikum, zugeben muß. Es wurde dabei folgendermaßen verfahren: 5 ccm einer etwa 1,00millimolaren $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung wurden auf etwa 100 ccm verdünnt; dann gab man 15 ccm einer Lösung von 2,5prozentigem Gummiarabikum hinzu und 1 ccm einer fünfprozentigen $FeSO_4$ -Lösung und schüttelte tüchtig um. Nach fünf Minuten wurde auf 400 ccm verdünnt und kolorimetriert. Die Lösungen unbekannten Gehalts wurden natürlich ebenso behandelt.

Tabelle VII.

Adsorption von Ferrizyanion $[K_3Fe(CN)_6]$.

$$\alpha = 0,2688; \frac{1}{n} = 0,1676; \Theta = 25^\circ.$$

c_0	c	a (beobachtet)	a (berechnet)
0,500	0,140	0,198	0,193
1,00	0,592	0,224	0,246
2,50	1,95	0,303	0,301
5,00	4,36	0,352	0,344
10,00	9,28	0,396	0,390

Bei dem Ferrozyanion ging man ebenso vor wie N. Ishizaka¹⁾, d. h. es wurde durch Zusatz von $FeCl_3$ in Berliner Blau verwandelt und diese kolloide Lösung kolorimetriert.

Tabelle VIII.

Adsorption von Ferrozyanion $[K_4Fe(CN)_6]$.

$$\alpha = 0,8945; \frac{1}{n} = 0,2817; \Theta = 25^\circ.$$

c_0	c	a (beobachtet)	a (berechnet)
1,00	0,090	0,500	0,454
2,00	0,682	0,724	0,803
5,00	2,86	1,18	1,20
10,00	7,12	1,58	1,56

¹⁾ N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 105 (1913).

Ein zahlenmäßiger Vergleich wird zweckmäßig erst später durchgeführt (siehe S. 126—128). Hier sei nur darauf hingewiesen, daß der Exponent $\frac{1}{n}$ recht kleine Werte hat, meist zwischen 0,1 und 0,2, während er sonst gewöhnlich um 0,5 liegt. Es scheint dies ziemlich häufig für die Adsorption von Ionen durch Kolloidteilchen zu gelten: dasselbe fand H. Freundlich ¹⁾ für die Adsorption von Kationen durch As_2S_3 -Teilchen, P. Maffia ²⁾ für die Adsorption von Cl' -Ion durch Fe_2O_3 u. a. m.

Fig. 1

In Fig. 1 sind die Adsorptionsisothermen dieser Anionen im lga-Netz wiedergegeben.

Es wäre aus theoretischen Gründen von Wert gewesen, die Adsorption eines der schwach koagulierenden Anionen — der Ionen der Halogene, des Rhodanions u. dergl. — zu kennen. Aber leider war die Adsorption so gering, daß die etwaige Konzentrationsänderung innerhalb der Versuchsfehler der analytischen Verfahren blieb. Mit Cl' - und CNS -Ion wurden vergebliche Versuche angestellt. Als analytische Verfahren wurde Fällung mit AgNO_3 und Rücktitration mit Rhodanlösung herangezogen, ferner ein abgeändertes Titrationsverfahren von Mc Lean und van Slyke ³⁾ und schließlich die Bestimmung mit Hilfe des Nephelometers. Die vollständige Fällung erfolgt bei diesen schwach koagulierenden Anionen erst bei viel höheren Konzentrationen als bei den oben untersuchten Anionen, etwa bei einer Konzentration von 100 Millimol i. L. Bei dieser Konzentration die Adsorption zu messen, ist natürlich sehr ungünstig. Es wurden deshalb verdünntere Elektrolytlösungen dem Sole zugesetzt, so daß die Konzentration nach der Verdünnung 1—10 Millimol betrug, Konzentrationen, wie sie bei den oben untersuchten organischen und mehrwertigen Anionen zur völligen

¹⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 385 (1910).

²⁾ P. Maffia, loc. cit. S. 67.

³⁾ Mc Lean und van Slyke, Journ. Americ. chem. Soc. **37**, 1128 (1915).

Fällung reichen. Bei den schwach koagulierenden Halogenionen und dem Rhodanion trat bei diesen Gehalten keine merkliche Aenderung des Sols ein, seine Teilchen wurden kaum gröber. Dieses äußerte sich z. B. darin, daß sich die Kolloidteilchen mit dem Ultrafilter zwar abfiltrieren ließen, aber zwei- bis dreimal langsamer als wenn die $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Teilchen völlig koaguliert waren. Wie schon gesagt, war auch bei diesen kleineren Konzentrationen die Adsorption für eine Messung nicht groß genug.

In den bisherigen Versuchen wurde nur nachgewiesen, daß die Anionen gemäß der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme adsorbiert werden. Da die Koagulation durchaus das übliche Gepräge hat, dürfte kaum zu bezweifeln sein, daß, wie auch sonst, das nicht aktive Ion — in diesem Falle das Kation — in der Lösung unverändert zurückbleibt, und daß an Stelle des aufgenommenen Anions ein anderes vom Adsorbens in die Lösung zurücktritt¹⁾. Wir haben dies in unserem Fall nicht besonders nachgewiesen, weil die benutzten Kationen nicht bequem zu bestimmen gewesen wären. Würde man Ammonsalze nehmen, ließe sich auch das Verhalten der Kationen an diesem Beispiel gut prüfen.

3. Die Messung der Koagulationsgeschwindigkeit mit Hilfe der Zähigkeit.

Wie bereits erwähnt, äußert sich die Koagulation auf Elektrolytzusatz bei den von uns benutzten $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Solen darin, daß die Flüssigkeit gleichförmig zäher, gallertartiger wird, ohne daß sich Flocken erkennbar abscheiden. Es wurde auch schon darauf hingewiesen, daß, wenn man die Ko. G. des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols mit Hilfe der Zähigkeit mißt, dies ein sehr mittelbares Verfahren ist. Denn die Zähigkeit scheint zunächst nur insofern mit der Vergrößerung der Teilchen verknüpft, als beide während der Koagulation zunehmen. Sehr eindeutig brauchte der Zusammenhang nicht zu sein, denn nach N. Ishizaka²⁾ war die maximale Zähigkeit, die bei vollständiger Koagulation erreicht wurde, von der Natur des Elektrolyten abhängig. Ja, man hätte fast fürchten können, daß der eigentümliche, autokatalytische Verlauf der Koagulation durch das Meßverfahren — Ausfluß aus einer Kapillaren — vorgetäuscht worden sei, wenn nicht die oben erwähnten Ergebnisse von H. H. Paine³⁾ und A. Lottermoser⁴⁾, die auf ganz anderem Wege gewonnen waren, zu demselben Ergebnis geführt hätten. In jedem Falle war es erwünscht, zu prüfen, wie eindeutig Zähigkeit und Koagulation miteinander verbunden sind.

¹⁾ Siehe u. a. H. Freundlich und W. Neumann, Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 538 (1909).

²⁾ N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 98 (1913),

³⁾ H. H. Paine, loc. cit. 64.

⁴⁾ A. Lottermoser, loc. cit. 64.

Nun war für hydrophile Sole bekannt, daß schon für die reinen Sole die Zähigkeit keine sehr eindeutig gegebene Größe ist. H. Garrett¹⁾, dem man vor allem Untersuchungen auf diesem Gebiete verdankt, hatte gefunden, daß man bei Solen der Kieselsäure, des Eiweiß, der Gelatine verschiedene Werte für die Zähigkeit erhält, je nach dem Meßverfahren, das man anwendet. Bei der Methode der Dämpfung einer schwingenden Scheibe erhält man sehr viel größere Werte als bei der Durchflußmethode durch ein Kapillarrohr; z. B. war bei einem Kieselsäuresol — Gehalt 3,76 Proz. — die Zähigkeit nach der ersten Methode 0,434, nach der zweiten 0,172, also ein Unterschied von weit über 100 Proz. Bekanntlich führen beide Verfahren bei reinen Flüssigkeiten und Lösungen zum gleichen Wert der Zähigkeit. H. Garrett sucht das abweichende Verhalten bei den Solen auf Grund ihrer Zweiphasigkeit zu erklären, indem er die Zähigkeit beider Phasen und die Grenzflächenspannung zwischen ihnen berücksichtigt. Aber erst die Untersuchungen von E. Hatschek²⁾ haben die Verhältnisse soweit aufgeklärt, daß man auch die beim $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol beobachteten Tatsachen einigermaßen deuten kann. Es sei deshalb kurz auf die Arbeiten E. Hatschek's eingegangen.

Für Sole mit kleiner Konzentration mit festen oder flüssigen Teilchen ergibt sich die Zähigkeit als einfache lineare Funktion des Kolloidgehalts. Es erweist sich als zweckmäßig, den Gehalt als Volumkonzentration auszudrücken — f gleich $\frac{\text{Volum der Teilchen}}{\text{Gesamtolum}}$ — und die Gleichung lautet dann

$$\eta_{\text{Sol}} = \eta_{\text{H}_2\text{O}} (1 + hf). \quad (1)$$

Schon vor E. Hatschek hatte A. Einstein³⁾ diese Beziehung abgeleitet. Der Koeffizient h sollte nach ihm⁴⁾ 2,5 sein, während E. Hatschek zu einem Wert von 4,5 gelangt. Die Erfahrung hat diese Beziehung mehrfach bestätigt, was die Gestalt der Funktion anbetrifft; der Zahlenwert des Koeffizienten h scheint aber nicht allgemein gleich zu sein, sondern hängt von der Natur des kolloid gelösten Stoffes ab⁵⁾.

¹⁾ H. Garrett, Ueber die Viskosität und den Zusammenhang einiger Kolloidlösungen, Dissertation (Heidelberg 1903).

²⁾ E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 7, 301 (1910); 8, 34 (1911); 11, 280, 284 (1912); 12, 238 (1913); 13, 88 (1913).

³⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, 289 (1906).

⁴⁾ Siehe M. Bancelin, Compt. rend. 152, 1382 (1911).

⁵⁾ Siehe M. Bancelin, E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 12, 238 (1913); E. C. Bingham und T. C. Durham, Amer. Chem. Journ. 46, 278 (1911).

Für konzentrierte Sole, deren Teilchen flüssig sind, also vor allem für konzentriertere lyophile Sole, liegen die Verhältnisse nach E. H a t s c h e k viel verwickelter. Es ergibt sich theoretisch wie experimentell, daß die Zähigkeit von der Schergeschwindigkeit abhängt, und zwar wohl meist mit steigender Schergeschwindigkeit abnimmt, um dann von einer gewissen größeren Schergeschwindigkeit an von ihr unabhängig zu werden. Nur für diesen Grenzfall des Unabhängigwerdens von der Schergeschwindigkeit gelingt es unter gewissen Voraussetzungen eine Formel für die Abhängigkeit der Zähigkeit vom Gehalt abzuleiten; sie lautet

$$\eta_{\text{Sol}} = \eta_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1}{1 - \sqrt[3]{f}} \quad (2)$$

Es erhebt sich nun die Frage, von welcher Konzentration an wird man mit dieser verwickelteren Abhängigkeit der Zähigkeit von der Schergeschwindigkeit rechnen müssen. Theoretisch hätte man zu erwarten, daß die Volumkonzentration größer als etwa 50 Proz. sein sollte; das bedeutet aber unter Umständen nur eine kleine Konzentration nach Gewicht, denn bei den lyophilen Solen, bei denen das Kolloid so stark im Lösungsmittel quillt, wird ein sehr großer Teil desselben von der dispersen Phase mit Beschlag belegt, so daß die Volumkonzentration derselben viel größer ist als die Gewichtskonzentration. In der Tat fand E. H a t s c h e k ¹⁾, daß ein 0,5prozentiges Gelatinesol bereits durchaus das zuletzt beschriebene Verhalten zeigte: die Zähigkeit war stark von der Schergeschwindigkeit abhängig, sie änderte sich von der kleinsten Schergeschwindigkeit bis zu der, bei welcher die Zähigkeit nahezu von ihr unabhängig ist, um das Zwei- bis Dreifache.

Diese Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit erklärt nun nach E. H a t s c h e k ²⁾ die von H. Garrett beobachtete Verschiedenheit der Zähigkeitswerte für lyophile Sole je nach der benutzten Meßmethode. Bei der Durchflußmethode ist für die gewöhnlich verwandten Abmessungen die Schergeschwindigkeit so groß, daß man durchaus in dem Gebiet sich befindet, in der die Zähigkeit unabhängig von ihr ist und einen entsprechend kleinen Wert hat. Bei der Methode der schwingenden Scheibe dagegen hat man meist viel kleinere Schergeschwindigkeiten: man befindet sich also im Gebiet viel größerer Zähigkeiten, die von der Schergeschwindigkeit abhängig sind.

¹⁾ E. H a t s c h e k, Koll.-Zeitschr. **13**, 88 (1913).

²⁾ E. H a t s c h e k, Koll.-Zeitschr. **13**, 95 — 96 (1913).

Ehe wir dazu übergehen, diese Erfahrungen auf das Verhalten des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols anzuwenden, sei die Versuchsanordnung für die beiden Verfahren beschrieben. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei gleich ausgeführt, wie später mit Hilfe der Durchflußmethode der zeitliche Verlauf der Koagulation gemessen wurde.

Durchflußverfahren: Es wurde das bekannte Ostwald'sche Viskosimeter benutzt, das sich meist in einem genau auf 25° eingestellten Thermostaten befand. Nachdem 10 ccm des Sols 10—15 Minuten die Temperatur des Thermostaten angenommen hatten, gab man 1 ccm der betreffenden Elektrolytlösung hinzu, schüttelte 30 Sekunden lang tüchtig um und füllte dann sofort 5 ccm des Gemisches in das Viskosimeter ein. Sollte die Ko. G. gemessen werden, so saugte man die Flüssigkeit in die obere Kugel, bestimmte ihre Auslaufzeit, ließ sie dann in der unteren Kugel bis die Zeit für die nächste Messung gekommen war, die in derselben Weise ausgeführt wurde. Wir maßen die Auslaufzeit mit einer Stoppuhr bis auf 0,1 Sekunde genau. Bei einer Auslaufzeit von 75 Sekunden blieb der Versuchsfehler innerhalb 0,2—0,3 Sekunde, also innerhalb 0,3—0,4 Proz. Je zäher das Sol im Laufe der Koagulation wurde, um so geringer wurde die Genauigkeit; bei einer Auslaufzeit von 90 Sekunden konnte der Fehler auf 0,5 Sekunden oder 0,6—0,7 Proz. steigen. Diese Fehlergrenzen wurden nicht überschritten, wenn die Koagulation ihren regelrechten Verlauf nahm. Bisweilen fiel aber eine Messung als ganz falsch aus der Reihe heraus. Dies konnte dadurch kommen, daß durch das Aufsaugen eine Luftblase in der Lösung entstand, oder daß ein Staubteilchen aus der Luft in das Viskosimeter hineingelangt war, oder endlich, daß die koagulierten Teilchen aus besonderen Gründen die Kapillare verstopften. Eine Luftblase verschwand oft bei nochmaligem Aufsaugen. Bei Staubteilchen mußte man fast immer den Versuch von neuem beginnen. Den dritten Fall werden wir später noch näher erörtern.

Das Aufsaugen verlangt die größte Vorsicht. Läßt man die Flüssigkeit wiederholt durch die Kapillare laufen, so wird — was vor allem für das Ende der Koagulation in Frage kommt — die Gelstruktur der Kolloidteilchen mehr oder weniger zerrissen, wodurch die Zähigkeit verkleinert werden kann. Um dies zu vermeiden oder um wenigstens die Versuche möglichst vergleichbar zu machen, wurde immer dieselbe Zeit, nämlich 40—50 Sekunden gebraucht, um die Flüssigkeit aufzusaugen. N. Ishizaka¹⁾ hat schon auf diesen Umstand aufmerksam gemacht; er erwähnt nämlich, daß die maximale Zähigkeit, die schließlich erreicht wird, zuerst mit jeder Messung abnahm, um endlich einen angenähert konstanten Wert zu erreichen.

Wir haben nun oft auch das Entgegengesetzte beobachtet. Kurz nach dem Erreichen des Endwerts fing die Zähigkeit an wieder anzusteigen. Es ist dies aber kein Widerspruch zu dem eben Ausgeführten. Die letzterwähnte Erscheinung hängt nämlich wahrscheinlich mit dem Verdunsten von Resten des Sols in dem oberen Teil der Kapillare zusammen; dadurch können sich Kolloidteilchen dort ansammeln, die die Kapillare verstopfen. Diese Anschauung wird dadurch gestützt, daß dieser weitere Anstieg ganz unregelmäßig verläuft, und daß er sich meist am deutlichsten zeigt, wenn eine längere Zeit — etwa 15—20 Minuten — zwischen den

¹⁾ N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 100 (1913).

Messungen verstrichen war¹⁾. Im allgemeinen haben wir den Versuch kurz nach dem Erreichen des Endwerts abgebrochen; aber in einigen Fällen fing das Wiederanstiegen so schnell an, daß der Endwert dadurch unsicher wurde.

Bei diesem Verfahren bestimmten wir nur relative Werte der Zähigkeit — auf Wasser gleich 1 bezogen —, die auf Grund des Verhältnisses der Auslaufzeit der untersuchten Flüssigkeit zur Auslaufzeit des reinen Wassers berechnet wurden.

Verfahren der Dämpfung einer schwingenden Scheibe: Der benutzte Apparat glich dem von O. Grotrian²⁾ und H. Garrett³⁾ beschriebenen. Er bestand aus einem dünnen Messingdraht, der oben befestigt war und am unteren Ende die schwingende Glasscheibe trug. Dicht oberhalb der Scheibe waren ein kleiner Magnet und ein Spiegel befestigt. Durch Einwirkenlassen eines zweiten Magneten brachte man das System aus der Ruhelage heraus und setzte es durch Entfernen des zweiten Magneten in Bewegung, worauf es dann infolge der Torsionselastizität des Drahtes eine schwingende Bewegung ausführte. Mittelst Fernrohr und Skala las man die Amplituden der Schwingung ab. Ein Pappgehäuse mit einem Glasfenster vor dem Spiegel schützte den Apparat vor Luftströmungen.

Die Größe, auf die es zunächst ankommt, ist bekanntlich das logarithmische Dekrement, der Logarithmus des Verhältnisses zweier aufeinander folgender Amplituden, eine Größe, die konstant bleibt, wenn die Zähigkeit selbst und die anderen Versuchsbedingungen unverändert bleiben. Das logarithmische Dekrement ist ein Maß für die Zähigkeit der Flüssigkeit. Aber der Zusammenhang zwischen beiden Größen ist nicht ganz einfach. Es sind von O. E. Meyer⁴⁾, W. König⁵⁾ und H. Garrett⁶⁾ Formeln für die Berechnung der Zähigkeit aus dem Dekrement abgeleitet worden; sie unterscheiden sich wesentlich durch die Art und Weise, in der die höheren Glieder einer Reihe berücksichtigt werden. Wir benutzten die Formel von O. E. Meyer, die folgendermaßen lautet

$$\eta = \frac{8 K^2}{\pi \varrho T_0 (R^4 + 2 R^3 \delta)^2} \left[\frac{\lambda - \lambda_0}{\pi} + \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\pi} \right)^2 + \frac{5}{4} \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\pi} \right)^3 + \frac{9}{4} \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\pi} \right)^4 \right]^2$$

Hier ist

η die Zähigkeit

λ_0 das natürliche logarithmische Dekrement für Luft

λ das natürliche logarithmische Dekrement für die Flüssigkeit

T_0 die Schwingungsdauer der Scheibe in Luft

¹⁾ Es könnte sich hier allerdings auch darum handeln, daß die Teilchen wieder verschmelzen und sich vergrößern, siehe S. 115 u. folg.

²⁾ O. Grotrian, Pogg. Ann. **157**, 130, 237 (1876).

³⁾ H. Garrett, loc. cit. 73.

⁴⁾ O. E. Meyer, Pogg. Ann. **113**, 55, 193, 383 (1861).

⁵⁾ W. König, Wied. Ann. **32**, 193 (1887).

⁶⁾ H. Garrett, loc. cit. 73.

R der Radius der Scheibe

δ die Dicke der Scheibe

ρ die Dichte der Flüssigkeit

K das Trägheitsmoment des ganzen Apparats (Scheibe, Draht usw.).

Unsere Versuche können nur als angenäherte und vorläufige gelten. Wir versuchten zwar das K unmittelbar zu bestimmen, indem wir die Scheibe mit einem Ring von bekannter Größe und bekanntem Gewicht schwingen ließen¹⁾, und berechneten dann aus der erwähnten Formel absolute Werte der Zähigkeit. Aber in Uebereinstimmung mit den Erfahrungen von O. Grottrian²⁾ u. a. stellte sich heraus, daß der Durchmesser unserer Scheibe (12 cm) zu klein war, um die richtigen absoluten Werte der Zähigkeit erhalten zu können. Deshalb begnügten wir uns mit relativen Werten — zumal es uns ja nur darauf ankam, zu prüfen, wie weit verschiedene Meßmethoden einen ähnlichen Verlauf des Koagulationsvorgangs ergeben würden. Man setzte also in die Formel η für Wasser bei 18° gleich 0,0105 und den für Wasser beobachteten λ -Wert 0,374 und löste die Gleichung nach $\frac{8 K^2}{\pi \rho T_0 (R^4 + 2 R^3 \delta)^2}$ auf; der so gefundene Wert von 0,5960 wurde dann für die Berechnung der Zähigkeit des Sol's benutzt. In den Tabellen IX und X sind die gefundenen Werte auf eine Zähigkeit des Wassers gleich 1 umgerechnet.

So lange die Zähigkeit nur wenig von der des Wassers verschieden war, konnte das Dekrement mit einer Genauigkeit von 1 Proz. gemessen werden; die Bestimmungen wurden jedoch um das Vielfache ungenauer, wenn das Sol schon weitgehend koaguliert war.

Bei der Messung der Koagulationsgeschwindigkeit wurden 100 ccm des Sol's mit 10 ccm der Koagulatorlösung versetzt; die Flüssigkeit wurde wie bei der Durchflußmethode 30 Sekunden lang geschüttelt, dann in die Schale des Apparats eingefüllt, und nun maß man von Zeit zu Zeit das Dekrement. Man machte die Amplitude bei jeder Messung möglichst gleich, indem man den äußeren Magneten immer in demselben Abstand vom Apparat hielt, und zwar so lange, bis die Scheibe zur Ruhe gekommen war, und ihn dann plötzlich wegzog.

Zu den Versuchen diente Sol 4; koaguliert wurde mit Kaliumsalizylat bei einer Konzentration von 7 Millimol i. L. (nach dem Verdünnen durch das Sol). Tabelle IX enthält die Versuchsreihe nach der Durchflußmethode. Tabelle X die nach der Methode der schwingenden Scheibe; in der letzteren stehen unter η_r die Werte der Zähigkeit, die nach der Durchflußmethode bei der betreffenden Zeit beobachtet worden wären. Die Zeit t ist in Minuten angegeben und vom Augenblick des Hinzufügens der Elektrolytlösung an gerechnet, die Auslaufzeit ϕ in Sekunden. Dies gilt hier wie für alle späteren Tabellen, die die Ko. G. betreffen.

¹⁾ Pogg. Ann. 157, 142—143 (1876).

²⁾ O. Grottrian, Pogg. Ann. 157, 244—245 (1876).

Tabelle IX.

Messung der Koagulationsgeschwindigkeit nach der Durchflußmethode.

Al(OH)₃-Sol 4. c₀ des Koagulators 7 Millimol i. L.
 $\Theta = 17,8^\circ$.

t	$\varphi^*)$	η_F
5	62,9	1,026
15	63,4	1,034
25	64,1	1,046
35	65,6	1,070
45	67,5	1,102
55	70,0	1,142
65	72,9	1,189
75	75,6	1,233
85	77,5	1,264
100	78,6	1,282
115	79,7	1,300
130	81,2	1,324
145	81,2	1,324
160	81,3	1,324

*) Die Auslaufzeit für Wasser betrug 61,3 Sekunden.

Tabelle X.

Messung der Koagulationsgeschwindigkeit nach der Methode der schwingenden Scheibe.

Al(OH)₃-Sol 4. c₀ des Koagulators 7 Millimol i. L.
 $\Theta = 17,7 - 18^\circ$.

t	λ	η_S	η_F
10	0,387	1,08	1,03
30	0,398	1,16	1,06
40	0,402	1,18	1,09
50	0,408	1,22	1,12
60	0,412	1,26	1,17
70	0,429	1,39	1,21
80	0,446	1,52	1,25
90	0,460	1,63	1,27
105	0,510	2,10	1,29
120	0,724	5,15	1,31
135	0,755	5,75	1,32
150	0,932	9,75	1,32
165	0,953	10,6	1,32
$\infty^*)$	0,980	11,2	1,32

*) Extrapoliert.

Aus diesen Versuchen geht folgendes hervor: die Zähigkeit des nicht koagulierten Sols ist von der des Wassers nur wenig verschieden, und die nach beiden Methoden bestimmten Werte unterscheiden sich bloß um wenige Prozent. Wir dürfen also wohl mit Verhältnissen rechnen, wie sie für verdünnte Sole gelten und wie sie Formel 1 (S. 73) voraussetzt.

Für das koagulierte Sol dagegen erhält man nach den beiden Methoden ganz verschiedene Werte der Zähigkeit; während sie nach der Durchflußmethode nur um etwa 30 Proz. zuzunehmen scheint, wächst sie nach der Methode der schwingenden Scheibe um das Zehnfache. Das koagulierte Sol verhält sich, wie gesagt, als Ganzes nicht wie ein Gel, wohl aber wie eine sehr zähe Flüssigkeit, etwa wie ein Gelatinesol. Man könnte also vielleicht annehmen, daß bei der Koagulation die Flocken außerordentlich viel Wasser binden — es spricht dafür ja auch das Aussehen der ganz gallertartigen, vom Wasser kaum zu unterscheidenden Flocken, nachdem sie sich abgesetzt haben oder auszentri-

fugiert worden sind — und daß wir demgemäß Verhältnisse haben wie bei einem hydrophilen Sol mit einer großen Volumkonzentration der dispersen Phase. Dann hätte man Erscheinungen zu erwarten, wie sie auf S. 74 besprochen wurden: starke Abhängigkeit der Zähigkeit von der Schergeschwindigkeit; bei der Durchflußmethode große Schergeschwindigkeit, entsprechend kleine Zähigkeit, bei der Methode der schwingenden Scheibe kleine Schergeschwindigkeit, entsprechend große Zähigkeit.

Da man sich bei der Durchflußmethode vielleicht in dem Gebiet befindet, in der die Zähigkeit von der Schergeschwindigkeit unabhängig ist, so könnte man versuchen, ob Formel 2 (S. 74) sich auf die Zähigkeit koagulierter Sole von verschiedenem Gehalt — gemessen nach der Durchflußmethode — anwenden läßt. Es sei dies zweckmäßig später erörtert (siehe S. 81).

Fig. 2

Trotz der großen Verschiedenheit in den Zahlenwerten ist der autokatalytische Verlauf nach beiden Methoden gleich scharf ausgeprägt. Es geht dies deutlich aus Fig. 2 hervor. In ihr sind, um den Vergleich zu erleichtern, die beiden Koagulationskurven so aufgetragen, daß die gesamte Zähigkeitszunahme gleich 1 gesetzt ist; die Ordinaten sind also die relativen Werte der Zähigkeitszunahme, die wir später stets mit x bezeichnen, die Abszissen Zeiten. Kurve 1 bezieht sich auf die Durchflußmethode, Kurve 2 auf die Methode der schwingenden Scheibe. Aber Fig. 2 zeigt weiter, daß die beiden Kurven sich nicht decken: nach der Methode der schwingenden Scheibe scheint der starke Anstieg der Zähigkeit viel später zu erfolgen als nach der Durchflußmethode. Es geht daraus hervor, daß, wenn man den Betrag der Koagulation mit der Zähigkeitszunahme verknüpfen will, man mit einiger Vorsicht vorgehen muß. Es ist allerdings nach der Betrachtung auf S. 74 wahrscheinlich, daß die Methode der schwingenden Scheibe

stark veränderliche und weniger zuverlässige Werte gibt, während die Durchflußmethode jedenfalls deshalb eindeutigere Ergebnisse liefert, weil bei ihr die Zähigkeit voraussichtlich von der Schergeschwindigkeit unabhängig ist. Man darf also vorerst mit einigem Recht den mit Hilfe der Durchflußmethode gewonnenen Werten größeres Vertrauen schenken und hier z. B. wenn auch mit allem Vorbehalt annehmen, daß der Betrag der Koagulation der Zähigkeitszunahme proportional ist.

Immerhin wäre es sehr erwünscht, zu prüfen, wie die Zähigkeit des koagulierten Sols von der Schergeschwindigkeit abhängt, und die Versuche über die Ko. G. mit einem Verfahren zu wiederholen, bei dem die Schergeschwindigkeit bekannt ist. Es würde sich dazu die auch von E. Hatschek benutzte Anordnung von M. Couette¹⁾ eignen. Nach dieser läßt man ein Becherglas mit der Flüssigkeit sich mit bekannter Geschwindigkeit drehen, während ein Hohlzylinder in der Flüssigkeit frei drehbar herabhängt, so daß ein ziemlich schmaler Flüssigkeitszylinder zwischen Hohlzylinder und Becherglas vorhanden ist. Dreht sich das Becherglas mit bekannter Geschwindigkeit, so erfährt der Hohlzylinder eine Ablenkung, aus der sich die Zähigkeit berechnen läßt. Die bekannte Drehungsgeschwindigkeit erlaubt die Berechnung der Schergeschwindigkeit.

Zusammenfassend läßt sich aus diesen Versuchen schließen: die nach der Methode der schwingenden Scheibe bestimmte Zähigkeit eines koagulierten Sols ist sehr viel größer als die nach der Durchflußmethode bestimmte. Für das nicht koagulierte Sol sind die Unterschiede nicht groß. Nach beiden Methoden ergibt sich ein autokatalytischer Verlauf der Koagulation. Es ist also dieser Verlauf nicht durch die Methode vorgetäuscht, was schon aus den Ergebnissen von H. H. Paine und A. Lottermoser hervorging. Die relative Aenderung der Zähigkeit bei der Koagulation ist aber nach beiden Methoden verschieden. Es steht also noch dahin, wie weit man aus der Zähigkeitszunahme auf den Betrag an koagulierten Teilchen schließen kann. Man darf nur mit aller Vorsicht annehmen, daß etwa die Zähigkeitszunahme bei der voraussichtlich viel besser festgelegten Durchflußmethode dem Betrag an koagulierten Teilchen einfach proportional ist.

¹⁾ M. Couette, Ann. d. chim. et de phys. 21, 433 (1890). Siehe über die Verwendung derartiger Reibungsapparate auch Mac Michael, The Ind. and Eng. Chem. 7, 961 (1915).

4. Einiges über die Zähigkeit von $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Solen.

Ehe wir zur Besprechung der Ko. G. übergehen, mögen die Beobachtungen über die Zähigkeit der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sole mitgeteilt werden.

Für die reinen unkoagulierten Sole ergibt sich die lineare Funktion, die A. Einstein und E. Hatschek (siehe S. 73) erwartet haben, wie Tabelle XI lehrt. Wir können allerdings nichts über den Zahlenwert der Konstante h aussagen, da wir die Volumkonzentration f nicht kennen. Zur Berechnung in Tabelle XI wurde die Gleichung

$$\eta_{\text{Sol}} = \eta_{\text{H}_2\text{O}} (1 + h' \chi)$$

verwandt, in der χ der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt nach Gewicht ist.

Tabelle XI.
Zähigkeit reiner $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sole.
 $h' = 0,02578$. $\theta = 25^\circ$.

χ g i. L.	η_{Sol} (beobachtet)	η_{Sol} (berechnet)
0	1,000	—
1,1 (Sol 4)	1,031	1,028
2,0 (Sol 3)	1,055	1,052
5,0 (Sol 2)	1,125	1,129
1,285 (Sol 1)	1,014	

Diese Werte bzw. entsprechend interpolierte wurden benutzt, um in den späteren Tabellen die Zähigkeit des Sols zu Beginn des Versuchs, also die Auslaufzeit q_0 zu berechnen. Daß man bei diesen Messungen das Sol um ein Elftel verdünnt, und daß der zugesetzte Elektrolyt an sich die Zähigkeit etwas ändert, darf unbedenklich vernachlässigt werden. Denn die konzentrierteste Elektrolytlösung, die meist noch verwandt wurde, war ungefähr 0,1 molar; das bedingt gegenüber der Zähigkeit des reinen Wassers bei all den benutzten Elektrolyten eine Aenderung von nicht mehr als 1 Proz.

Nach den Betrachtungen auf S. 78 können wir die koagulierten Sole mit konzentrierten Solen vergleichen, deren Teilchen flüssig sind. Man möchte daher auf deren Zähigkeit Gleichung 2 (S. 74) anwenden. Auch hier ist uns die Volumkonzentration f unbekannt. Nach E. Hatschek¹⁾ könnten wir die Gleichung in der Weise prüfen, daß wir aus ihr f berechnen und zusehen, ob etwa die Volumkonzentration der Gewichtskonzentration proportional ist. Dies trifft nun nicht zu, es werden also bei verschiedenen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalten verschiedene Wassermengen gebunden.

Es mag aber bemerkt werden, daß man die maximale Zähigkeitszunahme $\Delta \eta_\infty$ mit dem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt durch eine Gleichung

$$\Delta \eta_\infty = \gamma \cdot \chi^s$$

verknüpfen kann, in der γ und s Konstanten sind. Tabelle XII zeigt, wie weit die Beziehung erfüllt ist.

¹⁾ E. Hatschek. Koll.-Zeitschr. 12, 243 (1913).

Tabelle XII.
Zähigkeit der koagulierten $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sole.
 $\gamma' = 0,2584$; $s = 1,493$; $\Theta = 25^\circ$.

χ g i. L. ^{*)}	φ_∞	η_∞	$\Delta \eta_\infty$ (beobachtet)	$\Delta \eta_\infty$ (berechnet)
0	50,8	1,000	—	—
1,000	64,0	1,260	0,260	0,258
1,364	72,6	1,429	0,429	0,411
1,818	80,0	1,575	0,575	0,631
2,273	93,3	1,837	0,837	0,880
2,727	110,5	2,175	1,175	1,155
3,636	147,2	2,897	1,897	1,775

*) Es schien hier richtiger zu sein, die Verdünnung des Sols durch die Elektrolytlösung zu berücksichtigen. In den anderen Tabellen bezieht sich der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt stets auf den Gehalt vor dem Verdünnen.

Und zwar bezieht sich diese Tabelle auf die $\Delta \eta_\infty$ -Werte, die beim Koagulieren von Solen verschiedenen Gehalts mit 100 Millimol KCl erreicht wurden (siehe die Tabellen XVI—XXI).

Dies starke Ansteigen einer Eigenschaft fast nach der zweiten Potenz der Konzentration erinnert daran, daß vor allem viele Eigenschaften der Gele sich ähnlich verhalten; so wächst der Elastizitätsmodul von Gelatinegelelen etwa quadratisch mit dem Gelatinegehalt des Gels¹⁾, der Quellungsdruck von Gelatine- und Kautschukgelelen steigt nahezu nach der dritten Potenz mit dem Gehalt,^{an²⁾} u. a. m.

Schließlich noch einige Worte über die Abhängigkeit des erreichten Zähigkeitsendwerts von der Natur des Elektrolyten. Wie schon erwähnt, wird nicht unabhängig von der Natur des Elektrolyten die gleiche Endzähigkeit erreicht, was man eigentlich erwarten sollte, wenn Koagulation und Zähigkeitszunahme ganz eindeutig verknüpft wären und von allen Koagulatoren völlig gleichartige Teilchen erzeugt würden. Offenbar sind die Teilchen bei verschiedenen Elektrolyten verschieden, unterscheiden sich etwa durch den Wassergehalt und demgemäß ist auch die Endzähigkeit verschieden. Man kann, wie wir später (S. 114 u. folg.) sehen werden, zuverlässig nur die Koagulatoren vergleichen, bei denen die Endzähigkeit von der Elektrolytkonzentration unabhängig ist; es sind das die mit einwertigem Anion. Tabelle XIII enthält die Werte von η_∞ und $\Delta \eta_\infty$ für Sol 4 (siehe die Tabellen XVI, XXIX—XXX, XXXIX).

Tabelle XIII.
Sol 4. $\Theta = 25^\circ$.

Koagulator	φ_∞	η_∞	$\Delta \eta_\infty$
KCNS	61,9	1,181	0,181
KCl	64,0	1,260	0,260
NaCl	64,3	1,266	0,266
K-Salizylat	72,2	1,421	0,421

Es scheint wesentlich auf die Anionen anzukommen. Die Reihenfolge $\text{CNS} < \text{Cl} < \text{Salizylation}$ deutet auf die lyotrope Folge³⁾ hin. Es würde das

¹⁾ A. Leick, Ann. d. Phys. 14, 139 (1904).

²⁾ E. Posnjak, Kolloidchem. Beih. 3, 417 (1912).

³⁾ Siehe auch N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 113 (1913).

in der Tat zu Gunsten der sehr wahrscheinlichen Anschauung sprechen, daß die Teilchen bei verschiedenen Elektrolyten verschieden stark hydratisiert sind.

5. Die Abhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit von verschiedenen Einflüssen.

Bezüglich der Messung der Ko. G. ist schon auf S. 75 das Nötigste gesagt worden. Es muß nur noch folgendes hinzugefügt werden. Zuerst wurde nur mit einem einzigen Viskosimeter gearbeitet. Man fand bald, daß man viel Zeit ersparen könnte, wenn man Versuchsreihen nebeneinander anstellte. Wir ließen deshalb zwei neue Viskosimeter machen, die aus demselben Kapillarrohr hergestellt waren, und bei denen die Kugeln möglichst gleiche Form und Größe hatten; tatsächlich war dies fast erreicht, da die Auslaufzeiten für reines Wasser 50,8 bzw. 52,1 Sekunden betrugen. Jetzt ließen sich zwei Versuchsreihen nebeneinander anstellen und einfach durch Multiplizieren mit dem Faktor $\frac{50,8}{52,1}$ die Ergebnisse vergleichbar machen. Wie Tabelle XIV zeigt, stimmen bei einem Parallelversuch die in dieser Weise umgerechneten Zahlen mit den unmittelbar beobachteten innerhalb der Versuchsfehler (0,2 Sekunde) überein.

Tabelle XIV.
Vergleich der Viskosimeter.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol 3. Koagulatorkonzentration 60 Millimol
KCl i. L. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ_2	φ_2 umgerechnet	φ_1
2	54,2	53,0	53,2
5	54,8	53,5	53,8
10	55,4	54,1	54,4
15	55,7	54,4	54,6
22	56,2	54,9	54,9
30	56,5	55,2	55,5
40	57,4	56,0	56,1
50	58,2	56,8	57,2
60	59,1	57,7	57,8
75	60,7	59,3	59,2
90	62,3	60,8	60,5
105	63,6	62,1	62,3
120	65,1	63,6	63,7
140	67,1	65,5	65,2
160	68,9	67,3	67,2
180	70,2	68,6	68,6
200	71,2	69,6	69,9
220	72,1	70,6	70,7

Das erste Viskosimeter wurde nur bei dem Sol 1 benutzt. Bei den Solen 2, 3 und 4 diente das erwähnte Paar von Viskosimetern, und zwar sind alle Ergebnisse auf das Viskosimeter mit der Auslaufzeit von 50,8 Sekunden für reines Wasser umgerechnet. Die an diesen letztgenannten Solen gewonnenen Ergebnisse sind also quantitativ untereinander vergleichbar, die am Sol 1 erhaltenen sind mit den anderen streng bloß qualitativ vergleichbar.

a) Einfluß des Alters des Sols auf die Koagulationsgeschwindigkeit.

Schon S. Kawamura¹⁾ und N. Ishizaka²⁾ erwähnen, daß das $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol sich nur sehr wenig mit der Zeit ändere. Wir konnten dies im wesentlichen durchaus bestätigen. Allerdings gewannen wir den Eindruck, als ob das Sol kurz nach der Herstellung sich vielleicht noch etwas ändere, während nach längerer Zeit davon kaum etwas zu

Tabelle XV.

Einfluß des Alters auf die Koagulationsgeschwindigkeit.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol 4. Koagulatorkonzentration 80 bzw. 100
Millimol KCl i. L. $\Theta = 25^\circ$.

Reihe B wurde 15 Tage später als Reihe A gemessen.

t	A τ_{80}	B τ_{80}	A τ_{100}	B τ_{100}
2	52,6	52,4	53,0	53,2
5	52,8	52,8	54,4	54,2
10	53,8	53,6	57,0	56,2
15	54,6	54,3	59,2	—
22	55,6	55,2	60,6	60,3
30	57,2	56,7	61,8	61,3
40	58,7	58,1	62,8	62,2
50	59,7	59,2	63,2	62,8
60	60,7	60,1	63,6	—
75	61,6	61,4	63,9	63,7
90	62,7	62,0	64,0	64,0
105	62,9	62,4	—	64,0
120	63,4	62,8		
140	64,0	63,3		
160	63,9	63,6		
180	64,0	64,0		

¹⁾ S. Kawamura, Journ. College Science Tokio 25, Abhandlung 8 (1908).

²⁾ N. Ishizaka, loc. cit. 64.

merken ist, eine Tatsache, auf die mehrfach hingewiesen worden ist. So maßen wir die Ko. G. von Sol 1 mit NH_4Cl bei verschiedenen Konzentrationen wenige Tage nach seiner Bereitung und dann acht Tage später. Hier waren, wenn auch nicht sehr regelmäßige Unterschiede von einigen Prozenten vorhanden (vergleiche Tabelle XXXI—XXXII). Sol 4 wurde später erst sechs Wochen nach seiner Herstellung verwendet, und die Ko. G. in einem Zeitabstand von 15 Tagen zweimal gemessen. Wie Tabelle XV zeigt, sind hier irgendwie merkbare Unterschiede nicht vorhanden.

Daß auch bezüglich der Adsorptionsfähigkeit das Sol völlig gleich bleibt, wurde schon oben S. 69 besprochen.

Tabelle XV mag auch lehren, wie gut sich diese Messungen mit demselben Ergebnis wiederholen lassen. Dies gilt allerdings streng nur für einwertige Anionen (siehe S. 117, Anmerkung 1).

b) Einfluß des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalts auf die Koagulationsgeschwindigkeit.

Um die Abhängigkeit der Ko. G. vom $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt des Sols festzustellen, wurden aus Sol 2 Sole von verschiedener Konzentration bereitet und deren Ko. G. beim Füllen mit KCl — 100 Millimol i. L.

Fig. 3

nach dem Verdünnen — gemessen. Die Ergebnisse finden sich in den Tabellen XVI—XXI und in der Fig. 3, in der zu der Zeit t als Abszisse φ als Ordinate eingetragen ist. Als Wert φ für die Zeit $t = 0$ wurde der Wert für die reinen Sole genommen, die also nicht mit KCl versetzt waren. Es wurde nicht in allen Fällen diese Größe unmittelbar gemessen, sondern für einige Sole wurde sie interpoliert, was bei der gradlinigen Abhängigkeit der Zähigkeit vom $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt (siehe S. 81) unbedenklich ist.

Tabelle XVI. 1,1 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L. 100 Millimol KCl i. L.
 $\Theta = 25^\circ$. $b = 2,071$.

t	φ	x	$k_1 = \frac{1}{t(1+b)} \ln \frac{1+bx}{1-x}$
0	52,4	—	—
2	53,0	0,0517	0,025
5	54,4	0,1724	0,032
10	57,0	0,3966	0,036
15	59,2	0,5861	0,036
22	60,6	0,7068	0,031
30	61,8	0,8102	0,029
40	62,8	0,8964	0,027
50	63,2	—	—
60	63,6	—	—
75	63,9	—	—
90	$\varphi_\infty = 64,0$	—	—
			0,031

Tabelle XVII. 1,5 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L. 100 Millimol KCl i. L.
 $\Theta = 25^\circ$. $b = 1,781$.

t	φ	x	k_1
0	53,0	—	—
2	54,3	0,0663	0,032
5	57,3	0,2194	0,042
10	62,1	0,4641	0,044
15	64,6	0,5919	0,039
22	66,9	0,7091	0,034
30	68,6	0,7958	0,030
40	68,8	0,8061	—
60	69,4	0,8366	—
75	71,0	0,9138	—
90	71,8	—	—
105	72,6	—	—
150	$\varphi_\infty = 72,6$	—	—
			0,037

Tabelle XVIII.

2 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L. 100 Millimol KCl i. L. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ	x	$k'' = \frac{1}{t} \frac{x}{1-x}$
0	53,6	—	—
2	55,1	0,0573	(0,03)
5	61,5	0,3015	(0,09)
10	67,9	0,5458	(0,12)
15	71,1	0,6679	(0,13)
22	74,7	0,8054	0,19
30	75,4	0,8322	0,17
40	75,9	0,8511	0,14
50	77,1	0,8971	0,17
60	77,4	0,9084	0,17
75	77,7	0,9198	0,15
120	79,0	—	—
165	79,7	—	—
195	$\varphi_\infty = 79,8$	—	—
210	79,7	—	—
			0,17

Tabelle XIX.

2,5 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L. 100 Millimol KCl i. L. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ	x	k''
0	54,5	—	—
2	60,3	0,1495	(0,09)
5	72,4	0,4614	0,17
10	81,3	0,6907	0,22
15	83,5	0,7474	0,20
22	85,8	0,8067	0,19
30	88,4	0,8738	0,23
40	89,6	0,9046	0,24
50	90,1	0,9175	0,22
60	91,4	—	—
105	93,4	—	—
120	92,8	—	—
135	93,3	—	—
150	$\varphi_\infty = 93,3$	—	—
180	93,2	—	—
			0,21

Tabelle XX.

3 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L. 100 Millimol KCl i. L. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ	x	k''
0	55,2	—	—
2	63,6	0,1519	(0,09)
5	82,1	0,4865	0,19
10	90,3	0,6348	0,17
15	94,9	0,7180	0,17
22	98,7	0,7866	0,17
40	102,0	0,8463	0,14
50	102,7	0,8590	(0,12)
75	105,6	0,9114	0,14
105	105,2	—	—
150	110,0	—	—
180	110,6	—	—
195	109,1	—	—
210	$\varphi_\infty = 110,5$	—	—
225	110,5	—	—
			0,16

Tabelle XXI.

4 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L. 100 Millimol KCl i. L. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ	x	k''
0	56,7	—	—
2	77,7	0,2320	0,15
5	109,0	0,5780	0,27
10	119,6	0,6952	0,23
15	125,8	0,7637	0,22
22	129,8	0,8078	0,19
30	132,0	0,8322	0,17
40	135,4	0,8698	0,17
60	139,2	0,9118	0,17
180	$\varphi_\infty = 147,2$	—	—
			0,20

Bezüglich der Berechnung dieser Messungen findet sich Näheres auf S. 108-111. Der starke Anstieg der Endzähigkeit mit dem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt wurde bereits auf S. 81 erörtert und berechnet. Ferner sei hier schon darauf aufmerksam gemacht, daß für höhere Gehalte der Wendepunkt in der Darstellung der Fig. 3 kaum zu erkennen ist; nimmt man einen größeren Maßstab für t, so sieht man, daß er offenbar noch vorhanden ist, aber die Wendepunktsordinate scheint kleiner

zu werden; der Wendepunkt liegt deshalb dem Anfang näher und tritt daher weniger deutlich hervor.

c) Einfluß des Koagulators auf die Koagulationsgeschwindigkeit.

Es folgen nun die Versuche mit einer Reihe von Koagulatoren bei verschiedener Konzentration. Zunächst galt es ein Sol von zweckmäßigem Gehalt zu wählen. Dabei kamen folgende Gesichtspunkte in Frage: die Zunahme der Zähigkeit bei der Koagulation sollte möglichst beträchtlich sein; sie durfte aber andererseits nicht zu groß sein, denn nach den Ausführungen auf S. 75 war es unerwünscht, daß die Auslaufzeit φ etwa 75 Sekunden überstiege. Schließlich war darauf zu achten, daß einem charakteristische Eigentümlichkeiten des Verlaufs, z. B. ein Wendepunkt, nicht entgingen. Nach den Ergebnissen des vorangehenden Abschnitts durfte also der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt nicht zu groß sein. Ein Sol von 2 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L. schien erst besonders geeignet. Aber, wie schon S. 72 und 82 bemerkt wurde, hängt die Endzähigkeit stark von der Natur des Koagulators ab. Beim K-Salizylat als Koagulator wuchs die Auslaufzeit bei vollendeter Koagulation auf über 100 Sekunden, was nach dem oben Bemerkten zu hoch ist. Wir führten deshalb die Mehrzahl der Versuche mit einem Sol von 1,1 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L. — Sol 4 — durch.

Bei einem positiven Sol wie dem des $\text{Al}(\text{OH})_3$ kommt es wesentlich auf die Natur der Anionen an. Wie später näher erörtert wird (siehe S. 114 ff.) besteht ein ausgesprochener Unterschied im Verhalten der einwertigen Anionen gegenüber dem der mehrwertigen. Der zeitliche Verlauf ist bei ersteren fast durchweg autokatalytisch, bei letzteren nicht. Bei ersteren wird auch in der Regel dieselbe Endzähigkeit erreicht unabhängig von der Koagulatorkonzentration, bei letzteren nicht. Die Berechnung der Ko. G.-Kurven gestaltet sich daher bei den einwertigen Anionen anders als bei den mehrwertigen. Näheres über die Berechnung und die Konstanten k_1 und b_1 findet sich auf S. 109. Die Bedeutung der Größen t , φ und x ist schon früher erwähnt worden.

Um zu zeigen, wie sich die Abhängigkeit von der Koagulatorkonzentration bei verschiedenem Solgehalt gestaltet, folgen zuerst Versuchsreihen mit KCl als Koagulator mit zwei Solen, deren Gehalt 1,1 (Sol 4) bzw. 2 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L. (Sol 3) betrug. Die Versuchsreihen mit 100 Millimol KCl finden sich bereits in Tabelle XVI und XVIII. Bildlich sind die Ergebnisse im φ - t -Netz für Sol 4 in Fig. 4, für Sol 3 in Fig. 5 dargestellt.

Fig. 4 Koagulation von Sol 4 durch KCl

Fig. 5 Koagulation von Sol 3 durch KCl.

Tabelle XXII.
Sol 4. 60 Millimol KCl i. L. $\Theta = 25^\circ$.
 $b_1^*) = 2,73$.

t	φ	x	k_1
0	52,4	0,0000	—
2	52,4	0,0000	—
5	52,4	0,0000	—
10	52,4	0,0000	—
15	52,6	0,0172	—
22	52,8	0,0345	—
30	53,0	0,0517	(0,0017)
40	53,3	0,0776	(0,0018)
50	53,7	0,1120	0,0021
60	54,1	0,1465	0,0022
75	54,5	0,1810	0,0021
90	55,1	0,2328	0,0023
105	55,6	0,2758	0,0023
120	56,2	0,3275	0,0023
140	57,0	0,3966	0,0024
160	57,8	0,4655	0,0024
	$\varphi_\infty = 64,0$		—
			0,0023

*) Mittelwert der drei b_1 -Werte aus Tabelle XVI, XXIII und XXIV. Siehe S. 119.

Tabelle XXIII.

Sol 4. 70 Millimol KCl i. L. $\Theta = 25^\circ$. $b_1 = 2,898$.

t	φ	x	k_1
0	52,4	0,0000	—
2	52,5	0,0086	—
5	52,6	0,0172	—
10	52,9	0,0431	—
15	53,2	0,0670	(0,0043)
22	53,6	0,1035	(0,0043)
30	54,1	0,1465	(0,0044)
40	54,9	0,2155	0,0047
50	55,6	0,2758	0,0047
60	56,7	0,3707	0,0051
75	58,0	0,4827	0,0053
90	59,1	0,5776	0,0052
105	59,9	0,6466	0,0051
120	60,7	0,7155	0,0051
140	61,5	0,7843	0,0050
160	61,9	0,8189	0,0047
180	62,4	0,8620	0,0046
$\varphi_\infty = 64,0$		—	—
			0,0049

Tabelle XXIV.

Sol 4. 80 Millimol KCl i. L. $\Theta = 25^\circ$. $b_1 = 3,221$.

t	φ	x	k_1
0	52,4	0,0000	—
2	52,6	0,0172	—
5	52,9	0,0431	—
10	53,8	0,1207	0,011
15	54,6	0,1896	0,011
22	55,6	0,2758	0,010
30	57,2	0,4137	0,011
40	58,7	0,5430	0,011
50	59,7	0,6292	0,010
60	60,7	0,7155	0,0097
75	61,6	0,7930	(0,0090)
90	62,3	0,8533	(0,0085)
105	62,9	0,9051	(0,0084)
120	63,4	0,9480	—
140	64,0	1,0000	—
160	63,9	0,9912	—
180	$\varphi_\infty = 64,0$	1,0000	—
			0,011

Sol 3. 60 Millimol KCl i. L. $\Theta = 25^\circ$. $b_1^*) = 2,062$.

t	φ	x	k_1
0	53,0	0,0000	—
2	53,0	0,0000	—
5	53,5	0,0189	(0,0037)
10	54,1	0,0417	(0,0041)
15	54,4	0,0530	(0,0034)
22	54,9	0,0720	0,0032
30	55,2	0,0833	0,0027
40	56,0	0,1136	0,0027
50	56,8	0,1440	0,0027
60	57,7	0,1780	0,0028
75	59,3	0,2386	0,0029
90	60,8	0,2954	0,0030
105	62,1	0,3446	0,0030
120	63,6	0,4015	0,0030
140	65,5	0,4773	0,0031
160	67,3	0,5417	0,0031
180	68,6	0,5909	0,0031
200	69,6	0,6288	0,0030
220	70,6	0,6667	0,0029
240	71,3	0,6933	0,0028
$\varphi_\infty = 80,0$		—	—
			0,0029

Tabelle XXVI.

Sol 3. 70 Millimol KCl i. L. $\Theta = 25^\circ$. $b_1^{**}) = 2,062$.

0	53,0	0,0000	—
2	53,2	0,0076	—
5	54,4	0,0530	(0,010)
10	55,0	0,0758	0,0073
15	56,3	0,1250	0,0079
22	57,8	0,1818	0,0077
30	59,2	0,2348	0,0072
40	61,7	0,3296	0,0075
50	64,0	0,4167	0,0076
60	65,7	0,4810	0,0073
75	68,6	0,5909	0,0074
90	70,9	0,6781	0,0073
105	72,1	0,7235	(0,0068)
120	72,7	0,7463	(0,0063)
140	73,6	0,7803	—
160	74,8	0,8258	—
180	75,9	0,8674	—
200	76,7	0,8976	—
220	77,1	0,9128	—
240	77,8	0,9396	—
$\varphi_\infty = 80,0$		—	—
			0,0075

*) Derselbe Wert wie in Tabelle XXVIII; siehe S. 119. **) Siehe Tabelle XXV.

Tabelle XXVII.
Sol 3. 80 Millimol KCl i. L. $\Theta = 25^\circ$. $b_1^*) = 2,062$.

t	φ	x	k_1
0	53,6	—	—
2	54,0	0,0152	(0,007)
5	55,4	0,0682	0,013
10	58,1	0,1705	0,016
15	60,5	0,2613	0,016
22	64,0	0,3940	0,016
30	67,7	0,4963	0,015
40	70,4	0,6363	0,015
50	72,0	0,6969	0,014
60	74,0	0,7727	0,013
75	74,8	0,8028	(0,011)
90	76,4	0,8636	—
105	77,6	0,9090	—
120	78,0	0,9243	—
135	78,4	0,9396	—
150	78,6	0,9469	—
180	79,4	0,9772	—
195	79,9	0,9963	—
210	80,2	—	—
225	80,0	—	—
240	$\varphi_\infty = 80,0$	—	—
			0,015

Tabelle XXVIII.
Sol 3. 90 Millimol KCl i. L. $\Theta = 25^\circ$. $b_1 = 2,062$.

0	53,6	0,0000	—
2	55,0	0,0530	0,026
5	57,3	0,1402	0,026
10	61,1	0,2841	0,026
15	65,3	0,4432	0,027
22	68,8	0,5757	0,024
30	72,0	0,6969	0,023
40	73,9	0,7690	0,020
50	74,9	0,8069	—
60	75,2	0,8183	—
75	76,3	0,8598	—
90	76,7	0,8750	—
105	77,0	0,8863	—
120	78,8	0,9545	—
140	79,2	0,9699	—
160	79,8	0,9924	—
180	79,6	0,9849	—
	$\varphi_\infty = 80,0$	—	—
			0,025

*) Siehe Tabelle XXV.

Diese Ergebnisse sind ganz ausführlich mitgeteilt worden, um ein Bild vom ganzen Verhalten zu geben, um zu zeigen, wie weit die Konstanten wirklich konstant sind, wie sie sich mit der Koagulatorkonzentration ändern u. a. m. Wir begnügen uns weiterhin in der Regel damit, die Größen q_0 , q_∞ , b_1 und k_1 anzugeben; nur gelegentlich wird aus besonderen Gründen eine Reihe vollständig angeführt. Wenn nicht ausdrücklich gesagt, entspricht der Verlauf der Koagulation durchaus dem bei KCl. Am Kopf einer Reihe ist immer der Wert von b_1 und k_1 angegeben.

Wie gering der Einfluß der Kationen ist, lehren die Versuche mit NaCl und NH_4Cl . Die eine Versuchsreihe mit NaCl ist vollständig mitgeteilt, um einen Vergleich der Konstante k_2 mit k_1 zu erlauben (siehe S. 110). Die Versuche mit NH_4Cl sind mit einem anderen Sole angestellt und sie müssen daher mit der Reihe für KCl in Tabelle XXXIII verglichen werden. Die Ergebnisse der Tabelle XXXII wurden acht Tage später erhalten als die der Tabelle XXXI (siehe Seite 84 bis 85).

Tabelle XXIX.

Sol 4. 70 Millimol NaCl i. L. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ	x	$k_1 (b_1 = 2,533)$	$k_2 (b_2 = 21,69)$
0	52,4	0,0000	—	—
2	52,8	0,0336	—	—
5	53,2	0,0672	(0,013)	—
10	53,4	0,0841	(0,0079)	—
15	53,6	0,1009	0,0063	0,0039
22	54,3	0,1597	0,0066	0,0036
30	54,8	0,2017	0,0060	0,0030
40	55,6	0,2689	0,0059	0,0028
50	56,6	0,3530	0,0061	0,0027
60	57,5	0,4286	0,0061	0,0026
75	58,6	0,5211	0,0059	0,0025
90	59,7	0,6135	0,0059	0,0025
105	60,5	0,6808	0,0058	0,0025
120	61,2	0,7396	0,0057	0,0025
140	61,8	0,7900	(0,0054)	0,0025
160	62,3	0,8320	(0,0052)	0,0026
180	62,6	0,8572	(0,0049)	0,0026
	$t_\infty = 64,3$	—	—	—
			0,0060	—

Tabelle XXX.
Sol 4. NaCl als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (80 Millimol i. L.) $b_1 = 3,402; k_1 = 0,013$	φ (100 Millimol i. L.) $b_1^*) = 2,968; k_1 = 0,033$
0	52,4	52,4
2	53,0	53,3
5	53,3	54,7
10	54,2	57,0
15	54,9	59,6
22	56,6	61,2
30	58,4	62,3
40	59,6	63,6
50	60,5	64,0
60	61,2	64,1
75	62,1	64,2
90	62,7	$\varphi_\infty = 64,3$
105	63,3	
120	63,6	
140	64,1	
160	64,3	
180	$\varphi_\infty = 64,3$	

*) Mittelwert aus den beiden anderen b_1 -Werten; siehe Seite 119.

Fig. 6 Koagulation von Sol 1 durch K-benzoat.

Bei KBr und KJ war der Anstieg so langsam, daß kein Endzustand erreicht wurde. Die Berechnung ließ sich deshalb nicht sicher durchführen. Es sind daher nur die φ -Werte mitgeteilt. Da diese Versuche mit einem anderen Sole angestellt wurden, sind zum Vergleich zwei Versuchsreihen mit KCl an demselben Sol angeführt.

Tabelle XXXI.
Sol 1. NH_4Cl als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (50 Millimol i. L.) $b_1^*) = 2,806;$ $k_1 = 0,0011$	φ (70 Millimol i. L.) $b_1 = 3,118;$ $k_1 = 0,0025$	φ (90 Millimol i. L.) $b_1 = 2,650;$ $k_1 = 0,0069$	φ (100 Millimol i. L.) $b_1 = 2,650;$ $k_1 = 0,015$
0	50,2	50,2	50,2	50,2
5	48,9	49,7	50,6	52,1
10	49,5	49,9	51,5	53,6
15	—	—	52,0	55,3
20	50,3	50,7	52,7	57,7
25	—	—	—	60,6
30	50,6	51,2	54,7	62,3
35	—	—	—	63,3
40	50,9	51,9	57,3	65,2
45	—	—	—	66,2
50	51,1	52,3	59,3	66,9
55	—	—	—	67,3
60	51,2	53,1	62,1	67,5
70	—	—	63,3	69,0
80	51,8	54,4	64,4	69,4
90	—	—	65,4	70,0
100	52,4	56,3	66,3	70,2
110	—	—	67,0	70,7
120	53,1	58,6	67,6	71,0
135	—	—	68,4	71,2
140	53,7	60,4	—	—
150	—	—	69,0	$\varphi_\infty = 71,4$
160	54,2	61,8	—	
165	—	—	69,4	
180	55,7	63,4	70,0	
195	—	—	70,7	
200	56,3	64,2	—	
210	—	—	71,3	
220	57,2	65,3	—	
225	—	—	$\varphi_\infty = 71,4$	
240	58,5	66,4	—	

*) Mittelwert aus den anderen b_1 -Werten; siehe die Anmerkung zu Tabelle XXX.

Tabelle XXXII.

Sol 1. NH_4Cl als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (70 Milli- mol i. L.) $b_1^*) = 3,389$; $k_1 = 0,0030$	φ (80 Milli- mol i. L.) $b_1 = 3,059$; $k_1 = 0,0054$	φ (90 Milli- mol i. L.) $b_1 = 4,000$; $k_1 = 0,0064$	φ (100 Milli- mol i. L.) $b_1 = 3,249$; $k_1 = 0,010$	φ (110 Milli- mol i. L.) $b_1 = 3,249$; $k_1 = 0,013$
0	50,2	50,2	50,2	50,2	50,2
5	50,0	50,2	50,2	50,9	51,6
10	51,0	50,9	51,2	51,7	52,7
20	51,7	51,8	52,3	54,1	57,4
30	51,9	53,0	54,6	57,9	61,9
40	52,4	54,1	56,5	61,5	63,9
50	53,3	55,7	59,1	64,2	66,5
60	54,0	57,8	62,2	65,8	67,6
70	54,6	60,1	64,2	66,6	68,6
80	55,6	61,3	65,4	67,9	69,0
90	56,6	63,0	66,6	68,9	—
100	57,9	64,2	67,0	68,7	69,4
110	59,1	65,3	67,9	69,7	69,9
120	60,5	66,2	68,9	70,2	70,6
130	—	67,2	—	—	70,9
135	62,0	—	69,2	71,3	—
140	—	67,6	—	—	70,9
150	63,3	67,6	70,0	71,2	—
165	65,0	68,7	70,7	—	—
180	66,3	69,8	70,8	—	—
195	67,0	70,0	—	—	—
200	—	—	—	—	70,9
210	67,9	72,2	—	—	—
225	68,5	$\varphi_\infty = 71,0$	—	—	—
240	—	71,2	(72,4)	—	—

*) Mittelwert der anderen b_1 -Werte; siehe Anmerkung zu Tabelle XXX.

Tabelle XXXIII.

Sol 1 (1,285 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L. KCl als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (80 Millimol i. L.) $b_1 = 5,000; k_1 = 0,0046$	φ (100 Millimol i. L.) $b_1 = 5,000; k_1 = 0,0073$
0	50,0	50,0
5	49,9	50,5
10	50,4	52,0
20	51,5	53,7
30	53,3	56,1
40	54,3	59,7
50	55,5	62,3
60	57,9	64,4
70	59,6	65,3
80	61,9	66,7
90	63,2	68,0
100	65,4	68,7
110	—	69,1
130	67,7	70,0
140	68,3	70,0
150	69,1	$\varphi_\infty = 70,0$
160	69,4	
170	70,0	
180	69,8	
190	70,2	
200	$\varphi_\infty = 70,0$	

Tabelle XXXIV.

Sol 1. KBr als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (80 Millimol i. L.)	φ (100 Millimol i. L.)
0	50,0	50,0
5	50,0	50,4
10	49,6	50,3
20	49,6	50,4
30	49,9	50,4
40	50,0	50,5
50	50,6	50,9
60	50,6	51,0
75	51,0	51,3
90	51,0	52,2
105	51,8	52,3
135	51,8	53,5
165	52,5	54,5
195	53,7	56,1
240	55,0	58,5

Tabelle XXXV.

Sol 1.

200 Millimol KJ
i. L. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ
0	—
5	48,4
10	48,5
20	48,5
40	49,0
50	49,0
60	49,0
75	49,4
120	50,1
150	51,2
195	52,3
240	54,1

Tabelle XXXVI enthält die Ergebnisse mit KCNS.

Tabelle XXXVI.
Sol 4. KCNS als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (108,3 Millimol i. L.) $b_1^*) = 2,205; k_1 = 0,0078$	φ (116,6 Millimol i. L.) $b_1 = 2,106; k_1 = 0,013$	φ (125,0 Millimol i. L.) $b_1 = 2,303; k_1 = 0,019$
0	52,0	52,0	52,0
2	52,0	52,2	52,1
5	52,3	52,6	52,9
10	52,8	53,1	54,2
15	53,3	54,0	55,7
22	53,9	55,4	57,4
30	54,7	56,6	58,3
40	55,5	57,9	59,5
50	56,6	58,6	60,6
60	57,4	59,3	60,9
75	58,3	60,1	61,5
90	58,9	—	61,6
105	59,5	61,0	61,8
120	60,2	61,3	61,8
140	60,7	61,8	
160	61,4	$\varphi_\infty = 61,9$	
180	61,6		
200	61,7		
220	61,8		

*) Mittelwert aus den anderen b_1 -Werten; siehe Anmerkung zu Tabelle XXX.

Bei den nun folgenden Salzen mit einwertigem, organischem Anion, K-Benzozat und K-Salizylat, bewegen wir uns in einem Bereich viel kleinerer Konzentrationen. Dennoch bewährt sich auch hier im allgemeinen die Formel des autokatalytischen Verlaufs nach der ersten Ordnung (siehe S. 109) am besten, wenn es auch beim Salizylat, wie man sich leicht überzeugen kann, unverkennbar ist, daß die von H. Freundlich und N. Ishizaka verwandten Formeln (siehe S. 110) bei Zähigkeitszunahmen bis 60 Proz. eine bessere Konstanz ergeben. Ein Beispiel sei wieder ausführlicher mitgeteilt. Die Versuchsreihen mit K-Benzozat sind in Fig. 6 bildlich dargestellt.

Tabelle XXXVII.

Sol 1. 13 Millimol K-Benzoesäure i. L. $\Theta = 25^\circ$.
 $b_1 = 3,193$

t	φ	x	k_1
0	50,2	0,0000	—
5	51,5	0,0783	(0,015)
10	51,6	0,0843	(0,0078)
20	52,5	0,1386	0,0061
30	54,1	0,2350	0,0066
40	55,9	0,3374	0,0068
50	57,8	0,4578	0,0072
60	59,2	0,5421	0,0071
70	60,4	0,6145	0,0069
80	62,1	0,7168	0,0073
90	62,4	0,7350	0,0067
100	63,3	0,7893	0,0067
110	64,0	0,8314	0,0067
120	64,4	0,8555	0,0065
130	64,5	0,8614	(0,0060)
140	64,6	0,8676	(0,0057)
150	65,0	0,8917	(0,0057)
160	65,7	0,9337	0,0061
190	66,6	—	—
210	66,7	—	—
290	66,2	—	—
300	66,6	—	—
320	66,8	—	—
$\varphi_\infty = 68,0^*)$			0,0067

*) Ergab sich aus der Versuchsreihe mit 15 Millimol K-Benzoesäure.

Das einzige einwertige Anion, das ein abweichendes Verhalten zeigt, ist das Pikration. Bei diesem erreicht man bei verschiedenen Konzentrationen nicht die gleiche Endzähigkeit, und der autokatalytische Verlauf ist so verwischt, daß man die Kurven am ehesten durch eine Gleichung zweiter Ordnung wiedergeben kann (siehe S. 111). Es entspricht dies Verhalten völlig dem der mehrwertigen Anionen. Auch äußerlich ist ein Unterschied zwischen dem Pikration und den anderen

einwertigen Anionen vorhanden; das koagulierte Sol erscheint nie so homogen, man sieht fast¹ immer beinahe kristallinisch aussehende Körnchen, von denen man befürchten muß, daß sie die Kapillare verstopfen. Uebrigens war die gleiche Erscheinung schon bei den Adsorptionsversuchen beobachtet worden. In der folgenden Tabelle XL sind nur die φ -Werte angeführt. Eine Berechnung nach der zweiten Ordnung hat, wie wir später (siehe S. 114) sehen werden, noch wenig Zweck.

Tabelle XXXVIII.

Sol 1. K-Benzoesäure als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (10 Millimol i. L.) $b_1^*) = 3,193;$ $k_1 = 0,00075$	φ (12 Millimol i. L.) $b_1 = 3,193;$ $k_1 = 0,0036$	φ (14 Millimol i. L.) $b_1 = 3,193;$ $k_1 = 0,012$	φ (15 Millimol i. L.) $b_1 = 1,679;$ $k_1 = 0,024$
0	50,2	50,2	50,2	50,2
5	50,2	—	51,0	52,3
10	50,3	51,7	52,0	55,2
20	50,5	51,5	54,8	59,1
30	50,9	52,5	58,8	62,5
40	50,8	53,0	60,6	64,7
50	51,0	53,0	63,0	66,0
60	51,1	54,2	63,5	66,4
70	—	55,3	64,5	—
75	51,2	—	—	66,8
80	—	—	65,5	—
90	51,2	56,8	—	67,0
100	—	57,7	66,8	—
110	—	—	—	—
120	51,8	61,0	66,5	68,0
130	—	—	—	—
140	—	60,2	66,8	—
150	52,3	—	—	$\varphi_\infty = 68,0$
160	—	62,5	66,6	—
170	—	—	—	—
180	52,9	63,2	66,6	(69,4)
190	—	—	—	—
200	—	63,7	—	—
210	53,3	—	—	—
220	—	64,3	—	—
240	—	64,6	—	—

^{*)} Wurde den Werten bei 13 und 14 Millimol gleichgesetzt; siehe Anmerkung zu Tabelle XXX.

Tabelle XXXIX.

Sol 4. K-Salizylat als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (5 Millimol i. L.) $b_1 = 3,298$; $k_1 = 0,0033$	φ (6 Millimol i. L.) $b_1 = 3,413$; $k_1 = 0,0047$	φ (7 Millimol i. L.) $b_1 = 2,749$; $k_1 = 0,0085$	φ (8 Millimol i. L.) $b_1 = 3,000$; $k_1 = 0,012$
0	52,4	52,4	52,4	52,4
2	52,4	52,4	52,4	52,5
5	52,4	52,4	52,4	52,9
10	52,5	52,5	52,7	53,8
15	52,5	52,7	53,3	55,0
22	52,7	53,1	54,1	57,7
30	52,9	—	55,4	62,0
40	53,2	54,2	58,7	65,7
50	53,5	55,0	62,0	67,4
60	54,0	56,4	64,4	68,7
75	54,8	59,4	67,2	70,1
90	55,9	62,6	68,5	71,0
105	57,4	65,1	—	71,4
120	59,8	66,6	71,0	72,0
140	62,8	68,3	71,3	
160	64,9	69,7	71,8	
180	67,0	70,4	72,2	
200	68,3		$\varphi_\infty = 72,2$	
220	69,6			
240	70,1

Fig. 7 Koagulation von Sol 4 durch K_2CrO_4 .

Tabelle XL.

Sol 4. Na-Pikrat als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (3,0 Milli- mol i. L.)	φ (3,55 Milli- mol i. L.)	φ (4,0 Milli- mol i. L.)	φ (6,0 Milli- mol i. L.)
0	52,4	52,4	52,4	52,4
2	53,1	54,3	56,9	76,9
5	53,1	55,1	59,7	76,9
10	53,3	55,8	63,3	77,4
15	53,4	56,5	65,1	77,6
22	53,5	57,8	67,2	78,2
30	53,7	59,7	69,5	79,0
40	53,9	61,4	70,4	80,0
50	54,1	62,2	71,9	80,9
60	54,2	63,3	73,2	81,5
75	54,2	64,4	73,9	82,3
90	54,5	65,2	—	83,6
105	54,9	65,7	—	—
120	55,0	66,3	76,0	—
140	55,0	—	—	86,3
160	—	—	78,6	86,0
180	—	—	—	86,6
200	—	—	79,5	—
220	—	—	—	87,8

Die mehrwertigen Anionen gleichen nun durchaus dem Pikration: man erreicht nicht dieselbe Endzähigkeit bei verschiedener Koagulatorkonzentration, und von einem Wendepunkt ist selten etwas zu merken, meist entspricht der zeitliche Verlauf angenähert einer Gleichung zweiter Ordnung. Die nachfolgenden Tabellen enthalten nur die Auslaufzeiten φ , da eine Berechnung vorerst nicht weiter führt. Bloß an einem Beispiel — K-Zitrat 0,32 Millimol — ist gezeigt, wie weit eine Konstante zweiter Ordnung k'' unter Umständen stimmt. Beim K_2CrO_4 ist der Wendepunkt bei kleinen Konzentrationen und sein Verschwinden bei höheren besonders deutlich zu erkennen (in der Fig. 7). Das koagulierte Sol erschien übrigens bei allen diesen Anionen durchaus gleichförmig, zäh, ohne Flocken.

Die Ergebnisse mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Tabelle XLVII und XLVIII) sind in Fig. 8 und 9 bildlich wiedergegeben.

Tabelle XLI.

104 Sol 4. K_2SO_4 als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (0,24 Milli- mol i. L.)	φ (0,256 Milli- mol i. L.)	φ (0,28 Milli- mol i. L.)	φ (0,32 Milli- mol i. L.)
0	52,4	52,4	52,4	52,4
2	54,1	55,7	59,8	79,8
5	55,1	57,7	65,9	87,8
10	55,8	59,9	71,9	92,1
15	55,9	61,8	74,8	93,6
22	56,8	63,8	77,8	—
30	57,2	65,4	78,8	94,3
40	58,1	67,0	80,4	94,7
50	58,5	68,6	81,3	94,7
60	59,3	69,6	81,8	94,5
75	59,9	71,7	82,8	
90	60,8	72,6	84,2	
105	61,5	73,3	—	
120	61,9	—	85,2	
140	62,9	74,7	85,7	
160	63,4	75,8	86,4	
180	—	76,0	86,2	
185	64,0	—	—	
200		76,6	86,3	
220		77,0	86,1	
240		77,3		

Tabelle XLII.

Sol 4. K_2CrO_4 als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (0,50 Milli- mol i. L.)	φ (0,55 Milli- mol i. L.)	φ (0,60 Milli- mol i. L.)	φ (0,65 Milli- mol i. L.)	φ (0,70 Milli- mol i. L.)	φ (0,80 Milli- mol i. L.)
0	52,4	52,4	52,4	52,4	52,4	52,4
2	53,0	53,3	53,5	54,0	55,2	59,0
5	53,1	53,5	53,9	54,6	57,6	66,9
10	53,3	53,9	54,6	56,4	61,5	74,0
15	53,5	54,3	55,6	58,2	65,9	77,3
22	53,7	54,9	56,4	60,4	70,5	80,7
30	53,9	55,4	57,5	63,3	73,7	—
40	—	56,2	59,2	66,5	76,2	86,6
50	54,5	57,0	60,8	69,6	—	89,2
60	54,8	57,8	62,7	71,7	79,4	90,6
75	55,3	58,9	65,2	74,6	81,7	93,0
90	55,7	59,8	67,8	76,6	83,3	93,2
105	55,9	61,2	70,3	78,0	85,2	93,2
120	56,6	62,3	71,9	79,4	86,7	95,0
140	57,0	63,8	73,7	81,0	88,3	97,2
160	57,6	65,6	75,5	82,8	90,4	99,5
180	58,4	67,0	76,9	84,6	91,6	99,5
200	59,0	69,4	78,8	86,4		98,5
220	59,7		79,8	86,8		98,5
240	60,5		80,0	87,6		

Tabelle XLIII.
Sol 4. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (0,30 Milli- mol i. L.)	φ (0,33 Milli- mol i. L.)	φ (0,36 Milli- mol i. L.)	φ (0,40 Milli- mol i. L.)
0	52,4	52,4	52,4	52,4
2	54,2	55,4	58,3	90,6
5	55,3	57,5	64,2	—
10	56,8	59,7	71,2	95,0
15	58,1	61,6	74,7	—
20	—	—	—	96,4
22	59,3	64,2	77,6	—
30	60,8	66,2	79,4	96,4
40	62,2	68,0	81,0	—
50	63,5	69,3	81,7	96,4
60	64,4	70,1	81,8	—
75	66,0	71,0	82,8	—
90	—	71,9	83,1	—
105	67,7	72,5	83,5	—
120	68,3	73,1	83,8	—
140	69,5	73,7	—	—
160	69,7	74,4	—	—
180	70,8	75,2	—	—
200	70,9	75,3	—	—
220	71,5	75,3	—	—
240	71,6	—	—	—

Tabelle XLIV.
Sol 4. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (0,095 Millimol i. L.)	φ (0,10 Millimol i. L.)	φ (0,11 Millimol i. L.)
0	52,4	52,4	52,4
2	54,7	57,4	70,0
5	55,4	60,2	81,7
10	56,3	62,9	88,5
15	56,9	64,9	89,8
22	57,8	67,1	91,2
30	58,6	69,4	92,5
40	59,3	71,3	93,2
50	—	72,1	93,5
60	59,5	73,2	93,5
75	—	74,6	—
90	—	75,7	—
105	—	76,7	—
120	—	76,8	—

Tabelle XLV.

Sol 4. 0,32 Millimol Na-Zitrat. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ	x	k''
0	52,4	0,0000	—
2	60,1	0,2693	0,18
5	64,3	0,4160	0,14
10	70,0	0,6153	0,16
15	72,6	0,7063	0,16
22	74,9	0,7866	0,17
30	76,0	0,8250	0,16
40	76,6	0,8461	0,14
50	78,0	0,8950	0,17
60	79,3	0,9406	(0,26)
75	79,7	—	—
90	80,2	—	—
120	81,0	—	—
140	$\varphi_\infty = 81,0$	—	—
160	80,8	—	—
			0,16

Tabelle XLVI.

Sol 4. Na-Zitrat als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (0,30 Millimol i. L.)	φ (0,34 Millimol i. L.)
0	52,4	52,4
2	56,1	82,8
5	57,4	—
10	58,4	95,9
15	59,4	—
20	—	96,9
22	60,0	—
30	61,1	96,9
40	62,6	97,2
50	63,0	96,7
60	63,8	97,4
75	65,0	97,7
90	65,4	—
105	66,6	—
120	67,6	97,7
160	69,2	
180	70,2	
200	70,9

Fig. 8 Koagulation von Sol 4 durch $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Fig. 9 Koagulation von Sol 3 durch $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Tabelle XLVII.

Sol 4. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (0,060 Milli- mol i. L.)	φ (0,080 Milli- mol i. L.)	φ (0,086 Milli- mol i. L.)	φ (0,090 Milli- mol i. L.)	φ (0,10 Milli- mol i. L.)
0	52,4	52,4	52,4	52,4	52,4
2	54,6	55,3	61,4	69,3	88,8
5	54,6	57,1	64,5	74,1	—
6	—	—	—	—	93,0
10	54,0	57,4	67,3	77,2	—
12	—	—	—	—	93,2
15	54,0	—	67,9	78,7	—
20	—	—	—	—	93,8
22	54,0	58,5	70,4	80,8	—
30	54,0	58,5	72,0	80,8	93,6
40	54,0	58,8	73,0	82,1	93,0
50	—	59,3	73,8	81,9	—
60	—	59,6	74,1	82,3	92,8
75	—	—	74,5	82,0	—
80	—	—	—	—	92,8
90	—	—	74,5	81,9	—
100	—	—	—	—	—
105	—	—	—	—	—
120	—	—	—	—	92,8

Tabelle XLVIII.

Sol 3. $K_4Fe(CN)_6$ als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

t	φ (0,08 Mil- limol i. L.)	φ (0,10 Mil- limol i. L.)	φ (0,12 Mil- limol i. L.)	φ (0,13 Mil- limol i. L.)	φ (0,14 Mil- limol i. L.)	φ (0,15 Mil- limol i. L.)	φ (0,17 Mil- limol i. L.)
0	53,6	53,6	53,6	53,6	53,6	53,6	53,6
2	54,6	55,7	58,2	58,7	61,7	67,9	131,2
5	54,7	55,6	58,9	59,3	63,6	—	—
10	—	55,6	59,0	59,9	65,4	77,2	—
15	54,5	55,6	58,9	60,2	66,2	79,6	136,5
22	—	55,7	58,9	60,5	66,9	82,7	—
30	54,7	55,6	58,9	60,8	67,9	85,4	139,5
40	—	55,6	59,2	—	68,8	86,3	—
45	—	—	—	—	—	—	140,3
50	—	55,6	59,4	61,4	69,8	86,9	—
60	54,6	55,7	59,0	61,4	70,5	87,5	141,1
75	—	—	—	61,9	71,4	91,6	—
80	—	55,7	—	—	—	—	142,8
90	—	—	—	62,4	72,0	93,3	—
100	—	—	—	—	—	—	144,1
105	—	—	—	62,3	72,4	94,0	—
120	—	—	—	62,4	72,9	94,9	144,0
140	—	—	—	—	74,4	97,0	145,0
160	—	—	—	—	75,3	98,3	144,3
180	—	—	—	—	76,0	99,0	146,5
200	—	—	—	—	77,3	100,7	147,5
220	—	—	—	—	78,5	101,0	147,4
240	—	—	—	—	78,1	101,2	—
250	—	—	—	—	78,5	—	—

Theoretischer Teil.

(H. Freundlich und John A. Gann.)

1. Die Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Koagulation.

Wie schon erwähnt wurde, ist der zeitliche Verlauf der Koagulation keineswegs in allen Fällen der gleiche. Bei der Mehrzahl der einwertigen anorganischen und organischen Anionen hat man den ausgesprochen autokatalytischen Verlauf. Er ist vor allem deutlich bei kleinen $Al(OH)_3$ -Gehalten; bei größeren liegt der Wendepunkt dem Anfang der Ko. G.-Kurve zunehmend näher, er läßt sich deshalb immer schwerer erkennen. Einen Verlauf ohne Wendepunkt findet man fast allgemein bei den

zwei- und höherwertigen Anionen; nur gelegentlich bei gewissen Verhältnissen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ - zu Koagulatorgehalt macht sich der autokatalytische Verlauf noch bemerkbar. Dies klärt zunächst einen Widerspruch auf, der früher vorhanden zu sein schien: N. Ishizaka¹⁾ hatte den autokatalytischen Verlauf für mehrere Anionen beim $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol gefunden. S. Miyazawa²⁾ erhielt dagegen gleichfalls beim $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol mit mesakonsaurem Natrium als Koagulator keinen Wendepunkt, sondern einen zeitlichen Verlauf nach einer Gleichung zweiter Ordnung. Das zweiwertige Anion der Mesakonsäure verhält sich also ganz so wie auch bei unseren Versuchen die mehrwertigen Anionen.

Der autokatalytische Verlauf tritt auf bei einwertigen Anionen und in verdünnten Solen, also unter Bedingungen, die man von vornherein als besonders einfache betrachten möchte. Demgemäß möchte man auch diesen zeitlichen Verlauf als den allgemeinen und charakteristischen ansehen, eine Auffassung, die auch von einer eingehenderen Untersuchung aller Umstände bestätigt wird. Im Einklang mit dieser Anschauung steht die Tatsache, daß, wie bereits hervorgehoben wurde, bei den einwertigen Anionen die endgültig erreichte Zähigkeit η_∞ bzw. φ_∞ bei vollständiger Koagulation von der Koagulatorkonzentration unabhängig ist (siehe Fig. 4—6 und die Tabellen XXII—XXXIX). Dies muß ja sein, wenn wirklich die Zähigkeitszunahme ein Maß für die fortschreitende Koagulation ist: der vollständigen Koagulation entspricht eine bestimmte Endzähigkeit.

Zur Berechnung des autokatalytischen Verlaufs benutzten wir nach mannigfachen Versuchen schließlich doch die einfachste, hier mögliche Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1 + b_1x)(1 - x) \quad (3)$$

integriert

$$k_1 = \frac{1}{t(1 + b_1)} \ln \frac{1 + b_1x}{1 - x} \quad (3a)$$

Die Konstante b_1 wurde aus der Wendepunktsordinate x_m abgeleitet auf Grund der Formel

$$b_1 = \frac{1}{1 - 2x_m}$$

x_m wurde graphisch bestimmt; aus dem Maximum der $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ -t-Kurve

¹⁾ N. Ishizaka, loc. cit.

²⁾ S. Miyazawa, loc. cit.

ergab sich die Zeit t_m , und es wurde dann auf der x - t -Kurve der zugehörige Wert von x_m aufgesucht.

Die Tabellen XXII—XXIX und XXXVII lassen erkennen, daß k_1 in einem Bereich der Zähigkeitszunahmen von 10 bis 60 Proz. leidlich konstant ist. Oberhalb 60 Proz. scheinen die Konstanten regelmäßig abzunehmen, und man erhält eine bessere Konstanz mit einer autokatalytischen Gleichung zweiter Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (1 + b_2 x) (1 - x)^2 \quad (4)$$

integriert

$$k_2 = \frac{1}{t(1+b_2)} \left[\frac{b_2}{1+b_2} \ln \frac{1+b_2 x}{1-x} + \frac{x}{1-x} \right] \quad (4a)$$

(siehe Tabelle XXIX). Das b_2 ergibt sich hierbei aus der Wendepunktsordinate nach der Formel

$$b_2 = \frac{2}{1 - 3x_m}$$

Aber die nach Gleichung 4a berechneten Konstanten stimmen wieder gar nicht für die ersten 50 Proz. Zähigkeitszunahme (siehe Tabelle XXIX). Nun ist dieser Teil der Kurve für den Verlauf des Vorgangs vor allem kennzeichnend. Da ihn k_1 besser wiedergibt als k_2 , so möchten wir Gleichung 3 bzw. 3a durchaus bevorzugen. Ein weiterer schwerwiegender Grund gegen einen autokatalytischen Verlauf 2. Ordnung wird auf S. 114 besprochen.

In der früheren Untersuchung von N. Ishizaka¹⁾ war zur Darstellung der Ergebnisse eine Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k t (1 + b x) (1 - x)^2$$

integriert

$$k = \frac{1}{t^2(1+b)} \left[\frac{b}{1+b} \ln \frac{1+b x}{1-x} + \frac{x}{1-x} \right]$$

bzw. auch eine Gleichung²⁾

$$\frac{dx}{dt} = k' t (1 + b' x) (1 - x)$$

integriert

$$k' = \frac{1}{t^2(1+b')} \ln \frac{1+b' x}{1-x}$$

benutzt worden. Bei den damals berechneten Versuchsreihen betrug die berücksichtigte Zähigkeitszunahme selten mehr als 20 Proz. der gesamten Zähigkeitszunahme. In dem einen Fall, in dem sie merklich mehr betrug — bis zu 80 Proz.

¹⁾ N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 120 (1913).

²⁾ H. Freundlich u. N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. **85**, 398 (1913).

bei der Versuchsreihe mit NH_4Cl — versagten auch die Gleichungen, die Konstanten sanken stark. Auch bei den hier berechneten Reihen ließen sich oft die Punkte bis 10 Proz. und darüber besser durch eine der letzterwähnten Gleichungen berechnen, und zwar gilt dies in besonderem Maße von K-Salizylat (siehe S. 99). Wir möchten aber hierauf nicht zu viel Wert legen. Denn die Zähigkeitszunahmen, um die es sich dabei handelt, sind klein und die Versuchsfehler fallen entsprechend ins Gewicht.

Man muß auch bedenken, daß nach den Betrachtungen auf S. 79-80 noch gar nicht sicher ist, wie eng Zähigkeitszunahme und Koagulation zusammenhängen. So wäre es etwa durchaus möglich, daß das nach Gleichung 3a gefundene Sinken der Konstanten gegen Ende des Vorgangs daher rührt, daß z. B. eine einfache Proportionalität zwischen Zähigkeitszunahme und Koagulation, die bei kleineren Zähigkeiten vorhanden ist, bei größeren nicht mehr gilt. Gleichung 3a wäre dann doch der richtige Ausdruck für den zeitlichen Verlauf der Koagulation, das Sinken der Konstanten wäre nur ein Nebenumstand. Wenn wir trotz dieser Unsicherheit unsere Ergebnisse durchrechnen, so geschieht dies um einen zahlenmäßigen Einblick in die offenkundig vorliegenden Gesetzmäßigkeiten zu gewinnen.

In den Fällen, in denen der Wendepunkt verschwindet, kann man vielfach, wie schon S. Miyazawa gefunden hat, den zeitlichen Verlauf durch eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung darstellen,

$$\frac{dx}{dt} = k'' (1 - x)^2 \quad (5)$$

integriert

$$k'' = \frac{1}{t} \frac{x}{1 - x} \quad (5a)$$

Dies gilt aber meist nur für eine Zähigkeitszunahme von 50 und mehr Proz. der Gesamtzunahme. Bei niedrigeren Werten versagt die Formel; hier bewährt sich am ehesten eine Gleichung nullter Ordnung, d. h. die Zähigkeit nimmt gradlinig mit der Zeit zu. Letzteres Verhalten könnte man erwarten; denn wenn man Formel 3a für einen starken Anstieg, z. B. für große Werte von k_1 auswertet, so erhält man zuerst ein fast gradliniges Ansteigen der Zähigkeit. Daß oberhalb 50 Proz. die Gleichung zweiter Ordnung am besten stimmt, hängt wohl damit zusammen, daß in diesem Gebiet auch bei einem langsameren Verlauf die autokatalytische Gleichung zweiter Ordnung 4a am ehesten erfüllt ist.

Auf das besondere Verhalten der mehrwertigen Anionen soll besser später eingegangen werden.

2. Die Abhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit vom $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt.

Um die Abhängigkeit der Ko.G. von dem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt aufzuklären, sind in erster Linie die Versuche der Tabellen XVI—XXI (siehe auch Fig. 3) angestellt worden. Es wurde schon bemerkt, daß mit steigendem Kolloidgehalt der Wendepunkt mehr an den Anfang der Kurve zu rücken scheint¹⁾. Er läßt sich deshalb schwer bestimmen und man gelangt daher auch bald zu einem Betrag der Zähigkeitszunahme, bei dem nach S. 110 die Gleichung 3 nur schlecht erfüllt ist. Eher kann man noch eine Gleichung zweiter Ordnung anwenden, und es sind — nur um überhaupt einen Vergleich zu ermöglichen — die Reihen der Tabellen XVIII—XXI nach Gleichung 5a berechnet worden. In Tabelle XLIX sind die Konstanten k'' zusammengestellt. Bei nicht zu großem Kolloidgehalt und kleineren Koagulatorkonzentrationen ist der Wendepunkt gut zu erkennen, Gleichung 3 läßt sich ohne weiteres ansetzen, und die Versuche der Tabellen XVI, XVII und XXII—XXVIII für Sol 3 und 4 sind so berechnet worden. Man findet die k_1 -Werte vereinigt in Tabelle L.

Tabelle XLIX.

Abhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit vom $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt. $\Theta = 25^\circ$.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt g i. L.	k''
2	0,17
2,5	0,21
3	0,16
4	0,20

Tabelle L.

KCl Konzentration	k_1 für		
	Sol 4 (1,1 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L.)	Sol 3 (2 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L.)	Sol 1*) (1,285 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L.)
60	0,0023	0,0029	
70	0,0048	0,0075	
80	0,011	0,015	0,0046
90		0,025	
100	0,031		0,0073

*) Dies Sol, das nicht aus dem gleichen Stammsol bereitet wird, hat deutlich andere k_1 -Werte.

¹⁾ Man vergleiche den Wert b_1 in Tabelle XXV—XXVIII für Sol 3 2,062, der nur unsicher zu bestimmen war, mit den Werten für Sol 4 (Tabelle XVI, XXII—XXIV), deren Mittelwert 2,73 beträgt.

Wenn man den Kolloidgehalt bei gleicher Koagulatorkonzentration verändert, so verändert sich dadurch zweierlei: einmal die Zahl der Kolloidteilchen ¹⁾, dann aber auch die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung und damit die adsorbierte Menge. Schon H. R. Kruyt und J. van der Spek ²⁾ haben darauf hingewiesen, daß bei den schwachkoagulierenden einwertigen Ionen der zweite Umstand vernachlässigt werden darf. Ist $[c_0]$ die Gesamtmenge des Koagulators, $[c_1]$ die Gleichgewichtsmenge in der Lösung für ein Sol 1, $[a_1]$ die adsorbierte Menge für Sol 1, $[c_2]$ und $[a_2]$ die entsprechenden Größen für Sol 2, das doppelt so viel Teilchen enthalten soll, so gilt

$$[c_0] = [c_1] + [a_1] \text{ und } [c_0] = [c_2] + [a_2] = [c_2] + 2 [a_1].$$

Wie wir später S. 128 noch sehen werden, ist bei den anorganischen Anionen die adsorbierte Menge nur ein kleiner Bruchteil der gesamten Anionenmenge — weniger als 1 Proz. —; man kann also die $[a]$ neben den $[c]$ vernachlässigen, und es ergibt sich $[c_0] = [c_1] = [c_2]$, d. h. man braucht keine Aenderung der Koagulatorkonzentration bzw. der adsorbierten Menge mit der Aenderung des Kolloidgehalts zu berücksichtigen.

H. R. Kruyt und J. van der Spek schließen hieraus, daß der Fällungswert für die schwach koagulierenden Ionen vom Kolloidgehalt unabhängig ist und finden dies für die Koagulation von As_2S_3 -Sol mit KCl weitgehend bestätigt. Es steckt allerdings in diesem Schluß die stille Voraussetzung, daß die Ko. G. — und damit unter Umständen auch der Fällungswert — nicht unmittelbar vom Kolloidgehalt abhängen, oder wenigstens nicht stark. Nach unseren Versuchen ist dies nun in der Tat zutreffend; nach Tabelle XLIX ändert sich k'' so gut wie gar nicht mit dem Kolloidgehalt, und Tabelle L lehrt für k_1 , daß jedenfalls die Aenderung mit dem Kolloidgehalt sehr gering ist. Vielleicht hat man eine kleine Zunahme ³⁾, wobei allerdings in Rechnung zu ziehen ist, daß anscheinend, wie erwähnt, b_1 auch nicht konstant ist, sondern

¹⁾ Vorausgesetzt, daß mit der Aenderung des Kolloidgehaltes nur die Zahl der Teilchen, nicht ihre Größe sich ändert. Da die hier in Frage kommenden Sole durch Verdünnen eines konzentrierten Ausgangssols erhalten wurden, so dürfte diese Voraussetzung erfüllt sein.

²⁾ H. R. Kruyt und J. van der Spek, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1915, S. 1104.

³⁾ Hiermit hängt wohl die von H. R. Kruyt und J. van der Spek (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1915, S. 1108) beobachtete Abnahme der Fällungswerte von KCl bei wachsendem As_2S_3 -Gehalt zusammen, die sie in Versuchsreihen mit durch Verdünnung hergestellten As_2S_3 -Solen erhielten.

mit wachsendem Kolloidgehalt abnimmt; der Wendepunkt nähert sich ja dem Anfang der Kurve.

Aus dieser geringen Abhängigkeit vom Kolloidgehalt folgt weiter, daß ein Verlauf zweiter Ordnung nicht den wahren Charakter der Ko. G. wiedergibt, daß also der Ausdruck $(1-x)$ nicht quadratisch in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht. Wäre dies der Fall, so müßten die Zeiten gleicher Zähigkeitszunahme sich umgekehrt verhalten wie die $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalte; davon ist aber keine Rede. Es wurde schon oben S. 110 betont, daß die quadratische Gleichung wahrscheinlich nicht der Wirklichkeit entspräche.

Für die stark koagulierenden Ionen liegen die Verhältnisse viel verwickelter, da sich auch die Konzentration in der Lösung und die adsorbierte Menge auf das Gramm Adsorbens ändert, und zwar nimmt sie mit steigendem Kolloidgehalt ab. Demgemäß fanden auch H. R. Kruyt und J. van der Spek, daß beim As_2S_3 -Sol der Fällungswert für BaCl_2 und AlCl_3 mit wachsendem As_2S_3 -Gehalt wächst. Auch unsere Versuche mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (siehe Fig. 8 und 9) zeigen, wie bei gleicher Gesamt-Koagulatorkonzentration die Ko. G. offenbar im konzentrierteren Sol kleiner ist. Bei diesem Koagulator sind die Verhältnisse noch besonders kraß, weil er vollständig adsorbiert wird; die adsorbierte Menge ist also im doppelt konzentrierten Sol nur halb so groß. Wie es mit den stark koagulierenden einwertigen organischen Anionen steht, wurde noch nicht endgültig festgestellt. Versuchsreihen mit K-Salizylat in verschiedener Konzentration und Sol 3 ließen sich nicht gut berechnen, da die sehr hohe Endzähigkeit zu unsicher war; die Versuche sind deshalb nicht mitgeteilt. Vielleicht ließ sich aus ihnen schließen, daß man nicht bloß den eben erwähnten Umstand zu berücksichtigen hat, der eine Abnahme mit der Ko. G. mit dem Kolloidgehalt bedingt, sondern auch eine schon beim KCl bedachte geringe Zunahme der Ko. G. mit den Kolloidgehalt, bei der schwer zu entscheiden ist, ob es sich nicht vor allem um eine Verkleinerung des Wertes b_1 handelt.

3. Abhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit von der Natur und Konzentration des Koagulators.

Es gilt zunächst die mehrfach betonte Frage zu erörtern, weshalb sich die mehrwertigen Anionen so ausgesprochen von den einwertigen unterscheiden. Die letzteren verhalten sich so, wie man erwarten sollte: es wird unabhängig von der Koagulatorkonzentration dieselbe Endzähigkeit erreicht, diese entspricht eben der völligen Koagulation. Dies trifft sowohl für das meist benutzte verdünntere Sol 4 zu, wie für das

konzentriertere 3 — siehe φ_∞ in Tabelle XVIII, bzw. XXV—XXVIII, Das Verhalten der mehrwertigen Anionen erkennt man besonders deutlich aus dem krassen Fall des $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ Tabelle XLVII und XLVIII und Fig. 8 und 9: schon bei ganz kleinen Koagulatorkonzentrationen tritt eine geringe Zunahme der Zähigkeit ein, die aber dann unverändert bleibt; wächst die Koagulatorkonzentration, so wächst auch diese Endzähigkeit; von einer gewissen Konzentration ab, scheint das Anwachsen besonders rasch zu gehen und führt zu sehr hohen Endwerten. Ähnlich steht es mit den übrigen mehrwertigen Anionen und dem Pikration, wenn auch die Eigentümlichkeit z. T. nicht eben so deutlich ausgesprochen ist. Eine Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten in der Abhängigkeit von der Koagulatorkonzentration ist unter diesen Umständen ohne Sinn, da man den gleichen Endzustand der „völligen Koagulation“ in der Zähigkeit nicht wieder findet.

Die wahrscheinlichste Erklärung dürfte wohl die folgende sein: Bekanntlich ist der Zustand der vollständigen Koagulation ganz allgemein nicht gerade eindeutig gegeben. Bei den meisten Solen läßt er sich etwa als der Zustand bezeichnen, bei dem die Flocken so groß geworden sind, daß sie sich der Schwere folgend absetzen. Angenommen die so gekennzeichneten Flocken wären zunächst bei allen Koagulatoren gleichartig, so brauchen sie es nicht zu bleiben; sie ballen sich weiter zusammen, vergrößern sich, Erscheinungen, die man erst neuerdings näher untersucht hat¹⁾ und die in außerordentlich starkem Maße von der Natur und Konzentration des Koagulators abhängen. Hiermit ist weiter eng verknüpft, ob die Flocken leicht durch Auswaschen peptisiert werden oder nicht: sind die Flocken nur wenig vergrößert, so gelingt das Peptisieren, sind sie stark vergrößert, so gelingt es nicht. Anscheinend gilt in weitem Umfang die Regel, daß die Ionen, die schon in kleiner Konzentration koagulieren, das Vergrößern sehr beschleunigen. So kommt es, daß bei negativen Solen die mehrwertigen und organischen Kationen schlecht oder kaum peptisierbare Flocken geben²⁾, bei den positiven Solen die mehrwertigen und organischen Anionen.

Das Verhalten des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols ist in dieser Hinsicht noch nicht untersucht worden, da die Farblosigkeit und Durchsichtigkeit der Flocken das Erkennen des Peptisierens erschwert. Aber bei dem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol,

¹⁾ Siehe H. Freundlich, H. Schucht und E. Hase, loc. cit. S. 68.

²⁾ Sven Odén, Der kolloide Schwefel, Nov. Act. Reg. Soc. Scient. Upsala, Ser. IV, Vol. III, Nr. 4, S. 157 (1913). H. Freundlich und W. Leonhardt, Kolloidchem. Beih. 7, 172 (1915), siehe auch H. Freundlich und E. Hase, Zeitschrift f. physik. Chem. 89, 455 (1915).

das ihm im höchsten Grade ähnlich ist (siehe S. 126), haben S. E. Linder und H. Picton¹⁾ nachgewiesen, daß die mit einwertigen anorganischen Anionen koagulierten Flocken glatt durch Auswaschen peptisiert werden können, die mit einwertigen, organischen Anionen peptisierten sehr viel schwerer, fast gar nicht die mit mehrwertigen Anionen koagulierten. Man darf wohl ohne weiteres diese Ergebnisse auf das $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol übertragen. Dann läßt sich Folgendes erwarten. Bei den einwertigen, anorganischen Anionen wird so gut wie keine weitere Vergrößerung eintreten; man erreicht also bei allen Konzentrationen des Koagulators denselben Endzustand der vollständigen Koagulation, d. h. die Kolloidteilchen haben sich zu so großen Flocken zusammengeballt, daß sie sich im Laufe der Zeit infolge der Schwere vollständig absetzen würden. Bei den mehrwertigen Anionen dagegen hat man stark mit der Verschmelzung und Vergrößerung zu rechnen²⁾; sie geht um so rascher vor sich und führt um so weiter, je konzentrierter der Koagulator ist. Die erreichten Endzustände sind also nicht vergleichbar, sondern sind Zustände verschiedenen Grades der Vergrößerung. Die organischen einwertigen Anionen werden dazwischen stehen: Benzoat- und Salizylation gleichen mehr den einwertigen anorganischen Anionen, Pikration mehr den mehrwertigen.

Man könnte sich aber nun doch darüber wundern, daß z. B. beim Ferrozyanion schon so kleine Konzentrationen eine gewisse Veränderung des Sols bewirken, ohne schließlich zu einer weitergehenden Koagulation zu führen (siehe Tabelle XLVII und XLVIII und Fig. 8 und 9). Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die vergrößernde Wirkung bei einem derartigen Anion offenbar schon bei sehr kleinen Konzentrationen zur Geltung kommt; sie äußert sich demgemäß in den kleinen Zähigkeitszunahmen bei den Konzentrationen 0,06 bis 0,08 bzw. 0,08 bis 0,13 in Fig. 8 und 9. Die vollständige Koagulation kann in diesem Bereich wohl kaum eintreten, weil dazu gehört, daß die Kolloidteilchen mehr oder minder weitgehend entladen sind, und dazu genügt die Koa-

¹⁾ S. E. Linder und H. Picton, Journ. chem. Soc. 87, 1906 (1905).

²⁾ Ob hierbei ein Adsorptionsrückgang statthat, müßte noch eingehender untersucht werden, als es auf Seite 68 geschah, denn das Salizylation gehört ja nicht zu denen, bei denen die Vergrößerung angenommen zu werden braucht. Es ist aber möglicherweise auch nicht notwendig, daß jede Vergrößerung mit einem Adsorptionsrückgang verbunden ist. Letzteres setzt voraus, daß sich die Adsorptionsfähigkeit der Teilchen bei der Vergrößerung stark ändert, was vielleicht nicht allgemein der Fall ist.

gulatormenge nicht¹⁾). Man darf nicht vergessen, daß man sich bei diesen Ionen in Konzentrationen bewegt, bei denen so gut wie die ganze zugesetzte Anionenmenge von den Teilchen adsorbiert ist, wie man z. B. aus Tabelle VIII abschätzen kann (siehe auch S. 126); sie kommt also durchaus an den Teilchen selbst zur Wirkung.

Im Zusammenhang mit dem hier Erörterten steht die Tatsache, daß diese Beeinflussung der Zähigkeit ohne weitergehende Koagulation bei diesen stark wirkenden Anionen sehr merkbar vom Kolloidgehalt abhängt. Wie man aus Tabelle XLVII und XLVIII erkennen kann, entspricht der Wirkung von 0,08 Millimol $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ beim Sol 4 — 1,1 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L. — eine Wirkung von 0,13 Millimol beim Sol 3 — 2 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L.; dagegen war nach Tabelle L die Ko. G. beim KCl z. B. nur wenig vom Kolloidgehalt abhängig. Zur Erklärung muß man sich erinnern (siehe S. 126), daß vom Sol 4 wie 3 das Ferrozyanion so gut wie vollständig absorbiert wird; 0,08 Millimol $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ bedeuten also bei Sol 4 auf das Gramm $\text{Al}(\text{OH})_3$ doppelt so viel wie 0,08 bei Sol 3. Beim KCl dagegen wird nur einer kleiner Bruchteil der gesamten Anionenmenge adsorbiert, auf das Gramm $\text{Al}(\text{OH})_3$ kommt kaum mehr, wenn man Sol 4 statt Sol 3 nimmt, weil die im Gleichgewicht mit der adsorbierten Menge stehende Konzentration in der Lösung in beiden Fällen kaum verschieden ist.

Auch folgende Versuche beleuchten das ganze Verhalten recht deutlich. Zu 10 ccm von Sol 4 wurde 1 ccm $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung hinzugefügt, sodaß die Konzentration nach dem Verdünnen durch das Sol 0,08 Millimol betragen hätte, wenn eben nichts adsorbiert worden wäre. Es wurde gründlich geschüttelt und nach 30 Minuten einige Tropfen einer FeCl_3 -Lösung (50 g i. L.) zugegeben. Die Flüssigkeit blieb zunächst farblos, es bildete sich kein Berliner Blau. Erst allmählich nach 10—15 Minuten begann sich die Lösung zu bläuen, aber nicht vor dem nächsten Tag war die Farbe nahezu so tief geworden, wie in einem Vergleichsversuch mit 10 ccm Wasser statt des Sols. Auch bei viel größeren $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -

¹⁾ Es ist dies nicht die einzig mögliche Erklärung. Da die Anionenmenge so klein ist, könnte sie gleich beim Zugeben von einer verhältnismäßig kleinen Zahl von $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Teilchen in Beschlag genommen werden. Wenn die Teilchen unter dem Einfluß des adsorbierten Anions so stark vergrößert werden, daß sie für die weiteren Teilchen nicht als Keime mehr wirken können, so würde das erklären, weshalb die Koagulation nicht weiter geht. Die Veränderung der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Teilchen, die das Anion adsorbiert haben, würde sich in der kleinen Zunahme der Zähigkeit äußern. Im Einklang mit dieser Erscheinung stände die Tatsache, daß sich die Kurven mit mehrwertigen Anionen lange nicht so gut reproduzieren lassen wie die mit den einwertigen Anionen.

Konzentrationen (0,1 und 0,2 Millimol i. L.) war das gleiche Verhalten noch sehr ausgesprochen, wenn auch die Blaufärbung rascher eintrat und die schließlich erreichte Farbe entsprechend tiefer war. Diese Versuche zeigen einmal, wie außerordentlich wenig $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion in der Lösung vorhanden ist; es ist so gut wie alles von den Teilchen adsorbiert, Dies genügt aber allein wohl nicht, um die Erscheinung zu erklären. Denn wenn die Kolloidteilchen ihre Grenzfläche ebenso unverändert der Lösung darböten wie vor dem Zusatz des $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, so wäre nicht einzusehen, weshalb das an der Grenzfläche adsorbierte $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion nicht ebenso rasch Berliner Blau geben sollte wie sonst. Uns scheint das ganze Verhalten noch ein Beweis dafür zu sein, daß nach der Adsorption des $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ions die Teilchen sich z. T. zusammenlagern und vergrößern, wobei nun das adsorbierte $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion sich auch vor allem im Innern der vergrößerten Teilchen befindet. Deshalb dauert es längere Zeit bis das zugesetzte FeCl_3 durchdringt und Berliner Blau bilden kann. Daß das Berliner Blau in und an den Teilchen sitzt — und nicht etwa bloß $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion durch das Cl^- -Ion in die Lösung zurückgedrängt wird und dort mit dem Fe^{3+} -Ion das Blau bildet — geht daraus hervor, daß sich nach längerer Zeit die $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Teilchen stark blau gefärbt absetzen unter merklicher Entfärbung der Lösung¹⁾.

Ganz entsprechende Versuche werden mit K-Salizylat ausgeführt — Konzentration in der Lösung nach dem Verdünnen 7 Millimol i. L. — und zwar wurden gleichfalls nach 30 Minuten einige Tropfen FeCl_3 zugesetzt. Hier trat aber die Violettfärbung ebenso rasch ein und war ebenso tief wie im Vergleichsversuch mit Wasser; ein Zeichen, daß nicht bloß im Einklang mit den Ergebnissen der Tabelle IV das Salizylation nicht vollständig adsorbiert wird, sondern daß dem Zusammen-treten von diesem Ion und dem Fe^{3+} -Ion keine nennenswerte Hemmung entgegensteht.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Erfahrungen, daß man offenbar nur bei den einwertigen Anionen mit einiger Sicherheit aus den angestellten Messungen auf die Ko. G. schließen kann.

Wir haben bei diesen dann noch 2 Punkte zu besprechen: die Abhängigkeit der Konstanten b_1 und k_1 von der Elektrolytkonzentration.

¹⁾ Ganz zwingend ist diese Betrachtung nicht. Es könnte auch das FeCl_3 bzw. das Cl^- -Ion das $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion von den Teilchen verdrängen, das Berliner Blau bildet sich dann in der Lösung und Teilchen vom Berliner Blau und vom $\text{Al}(\text{OH})_3$ fallen zusammen aus; ihre Ladung ist ja entgegengesetzt. Diese ganze auffallende Hemmung der Berliner Blau-Bildung im $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol bedarf noch einer näheren Untersuchung.

b_1 scheint in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von H. H. Paine und N. Ishizaka weitgehend unabhängig von der Elektrolytkonzentration, ja auch von der Natur der Elektrolyten zu sein.

Tabelle LI enthält die b_1 -Werte für einen Fall, in dem sie sich alle unmittelbar bestimmen ließen, Tabelle LII die Mittelwerte aus den beobachteten Werten für eine Reihe von Elektrolyten.

Tabelle LI.
Sol 4. K-Salizylat als
Koagulator.

Koagulatorkonzentration (Millimol i. L.)	b_1
5	3,298
6	3,413
7	2,749
8	3,000

Tabelle LII.

Art des Sols	Koagulator	b_1
Sol 4	KCl	2,730
" 4	NaCl	2,968
" 1	NH_4Cl	2,806
" 4	KCNS	2,205
" 1	K-Benzozat	2,688
" 4	K-Salizylat	3,115

Das Mittel aus allen Werten ist ungefähr 3. Es kommen wohl ziemlich stark abweichende Werte vor, z. B. 5 bei KCl und Sol 1 Tabelle XXXIII, aber es läßt sich zur Zeit noch nicht übersehen, ob dies eine wesentliche Eigentümlichkeit ist. Wenn ja, so scheint sie am ehesten mit der Art des Sols zusammenzuhängen.

Von dieser weitgehenden Unabhängigkeit des b_1 von der Koagulatorkonzentration wurde vielfach Gebrauch gemacht, wenn sich das b_1 nicht unmittelbar bestimmen ließ. Dies kam oft genug vor, wie die Tabellen XXX—XXXIX lehren; bei kleinen Koagulatorkonzentrationen ist das Maximum in der $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ —t—Kurve meist so flach, daß sich der maximale Wert des $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ nicht sicher erkennen läßt, und bei großen ist der Anstieg der Koagulationsgeschwindigkeitskurve so steil, daß die Werte in der Umgebung des Wendepunkts unsicher sind. In solchen Fällen wurde meist der Mittelwert aus den unmittelbar bei anderen Koagulatorkonzentrationen beobachteten b_1 -Werten genommen; bisweilen wurde einfach der b_1 -Wert der Nachbarkonzentrationen gewählt, wenn dieser zufällig fast gar keine Veränderung aufwies (siehe Tabelle XXXVIII). Es muß bemerkt werden, daß der Zahlenwert des b_1 nie sehr zuverlässig ist, weil das Aufsuchen des Maximums und des x_m viel Willkür zuläßt. Glücklicher Weise ändert sich der Zahlenwert des k_1 nur wenig mit dem b_1 , bloß die Konstanz wird deutlich schlechter, wenn man einen zu großen oder zu kleinen Wert genommen hat. So liegt es z. B. nahe, beim K-Benzozat auch für die Reihe mit 15 Millimol $b_1 = 3,193$ zu nehmen wie für die anderen Konzentrationen, und nicht den unmittelbar beobachteten Wert von 1,679 (Tabelle XXXVIII); tut man dies, so wird die Konstanz des k_1

etwas schlechter, der Zahlenwert wird 0,019 statt 0,024, also keine große Änderung. Vielleicht wäre man jetzt schon berechtigt, alle Reihen einfach mit einem Mittelwert $b_1 = 3$ zu berechnen; wir haben vorläufig darauf verzichtet.

Die Unabhängigkeit des b_1 von dem Koagulator ist grundsätzlich nicht unwahrscheinlich und leicht zu verstehen. Wir gehen von Gleichung 3 (siehe S. 109) aus und schreiben sie zweckmäßig in der Form

$$\frac{dx}{dt} = k_1 b_1 \left(\frac{1}{b_1} + x \right) (1 - x).$$

Wir setzen ferner voraus — was immer geschehen soll —, daß wir die Zähigkeitszunahme für ein Maß der Koagulation ansehen dürfen; x soll also der Menge koagulierter Teilchen proportional sein, $(1-x)$ der Menge noch unkoagulierter Teilchen. Dann steckt im Ausdruck $\left(\frac{1}{b_1} + x \right)$ der beschleunigende Einfluß der koagulierten Teilchen, den wir später (siehe S. 129 ff.) noch zu erklären haben. $\frac{1}{b_1}$ ist einfach ein Maß für die Menge der Kolloidteilchen, die, von vornherein im Sol vorhanden, als koagulierte sich benehmen und gewissermaßen als Keime für den weiteren Verlauf dienen. Es ist eigentlich fast selbstverständlich anzunehmen, daß diese Menge von der Natur und Konzentration des Koagulators unabhängig ist. Höchstens könnte man an eine Abhängigkeit von dem Gehalt des Sols — und wohl auch von seiner Vorgeschichte — denken. Und da ist es bemerkenswert, daß nach dem auf S. 108-109 Gesagten b_1 mit steigendem Al(OH)_3 -Gehalt abzunehmen scheint, $\frac{1}{b_1}$ also zunimmt: die Zahl der von vornherein wie koaguliert sich verhaltenden Teilchen würde also mit dem Kolloidgehalt wachsen, und das wäre durchaus wahrscheinlich.

Es wurde schon von H. H. Paine¹⁾ und N. Ishizaka²⁾ betont, daß entsprechend der Unabhängigkeit des b_1 von der Koagulatorkonzentration die Ko.G.-Kurven affin sind.

Die Konstante k_1 ist also allein maßgebend für den Einfluß des Koagulators und seiner Konzentration. Man kann zunächst in Verlegenheit sein, wie man diese Konzentration in Rechnung setzen will. Die Konzentrationsangaben in den Tabellen XXVIII — XXXIX sind einfach Gesamtkonzentrationen in der Lösung nach dem Verdünnen durch das Sol. Es ist nun nicht ohne weiteres richtig, die k_1 -Werte auf sie zu beziehen, denn es tritt ja eine Adsorption ein, die Konzentrationen in der Lösung

¹⁾ H. H. Paine, loc. cit.

²⁾ N. Ishizaka, loc. cit.

sind zum Teil in Wirklichkeit ganz andere. Erst ist man versucht, das k_1 als Funktion der adsorbierten Anionmenge zu berechnen; aber dies stößt auf Schwierigkeiten, da man gerade für die vor allem untersuchten Anionen Cl' und CNS' diese Mengen nicht hat messen können. Besser ist es deshalb auf die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung zu beziehen. Wohl ist diese nur beim Salizylation unmittelbar gemessen worden. Aber man weiß so gut wie sicher, daß die adsorbierte Menge bei den Koagulatorkonzentrationen für Cl' und CNS' so klein ist, daß sie die Gesamtkonzentration nur um einen Bruchteil von 1 Proz. verändert (siehe S. 128); man darf also unbedenklich die Gesamtkonzentration der Gleichgewichtskonzentration gleichsetzen. Auch beim Benzoation ist die Adsorption nicht gemessen; hier kann man aber ohne weiteres mit großer Berechtigung annehmen, daß die Adsorption ebenso stark ist wie beim Salizylation¹⁾.

Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonzentration für das Salizylat- und Benzoation sind einige Umstände zu berücksichtigen. Es handelt sich einmal überhaupt um die Aufgabe aus den gegebenen Gesamt-Koagulatorkonzentrationen der Tabellen XXVII—XXXIX die Gleichgewichtskonzentration abzuleiten, wenn die Menge Adsorbens bekannt ist. Ferner ist die Menge Adsorbens bei den Koagulationsmessungen nicht die gleiche wie bei den Adsorptionsmessungen; bei letzteren wurde das Sol 3 mit 2 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L. benutzt, bei ersteren meist das Sol 4 mit 1,1 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L. Hier kann man von den von H. Freundlich²⁾ gefundenen Beziehungen Gebrauch machen, die die Anfangs- bzw. Gesamtkonzentration c_0 mit der Gleichgewichtskonzentration c , der Menge des Adsorbens m und dem Volum der Flüssigkeit v verbinden. Für gegebenes c_0 und wechselndes m hat man

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{c_0}{c} \quad (6)$$

wo λ eine Konstante ist. Die Abhängigkeit des λ vom c_0 wird durch eine weitere Gleichung

$$\lambda = \beta \cdot c_0^{-\frac{1}{q}} \quad (7)$$

gegeben, in der β und $\frac{1}{q}$ Konstanten darstellen. Hat man wie beim Salizylation dieselben Konzentrationen bei der Adsorption wie bei der Koagulation, so braucht man bloß für den betreffenden c_0 -Wert der Tabelle IV das λ berechnen und mit diesem den gesuchten c -Wert bei der anderen Adsorbensmenge, die für die Koagulation in Betracht kam. Beim Benzoat dagegen liegt der Bereich der Koagulatorkonzentrationen zwischen 10 und 15 Millimol Tabelle XXXVII—XXXVIII, die c_0 -Werte bei der Adsorption des Salizylats zwischen 1 und 10 Millimol (Ta-

¹⁾ Bei der Blutkohle wird nach H. Freundlich [Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 404—405 (1906)] Salizylsäure etwas stärker adsorbiert als Benzoesäure, aber der Unterschied ist so gering, daß man hier genügend genau die Adsorption als gleich stark ansieht.

²⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 394—395 (1906).

belle IV): Man muß nun erst für die letzteren Werte die λ auswerten, mit diesen erhält man auf Grund von Gleichung 7 die λ für die Koagulatorkonzentrationen und aus diesen letzten λ schließlich berechnen sich die gewünschten c-Werte bei der betreffenden Menge Adsorbens.

In Uebereinstimmung mit den Erfahrungen N. Ishizakas — der allerdings nur mit den Gesamtkonzentrationen rechnete — ergab sich ein ungeheurer Anstieg der k_1 -Werte mit der Koagulatorkonzentration, der sich durch eine Gleichung

$$k_1 = \kappa \cdot c^p \quad (8)$$

ausdrücken ließ; hier sind κ und p Konstanten.

Tabelle LIII.

Sol 4. Koagulation durch KCl. $\Theta = 25^\circ$.

$$\kappa = 1,544 \cdot 10^{-12} \quad p = 5,16.$$

$c = c_0$ (Millimol i. L.)	k_1 (beobachtet)	k_1 (berechnet)
60	0,0023	0,0023
70	0,0049	0,0051
80	0,011	0,010
100	0,031	0,032

Tabelle LIV.

Sol 1. Koagulation durch K-Benzoesäure. $\Theta = 25^\circ$.

$$\kappa = 1,201 \cdot 10^{-11} \quad p = 7,934.$$

c_0	c	k_1 (beobachtet)	k_1 (berechnet)
10	9,634	0,00075	0,00080
12	11,63	0,0036	0,0036
13	12,63	0,0067	0,0067
14	13,62	0,012	0,012
15	14,62	0,024	0,022

Tabelle LV.

Sol 4. K-Salicylat als Koagulator. $\Theta = 25^\circ$.

$$\kappa = 7,632 \cdot 10^{-5} \quad p = 2,411.$$

c_0	c	k_1 (beobachtet)	k_1 (berechnet)
5	4,696	0,0033	0,0032
6	5,72	0,0047	0,0051
7	6,71	0,0085	0,0075
8	7,71	0,012	0,011

Die Werte von p liegen nach Tabelle LVI zwischen 2 und 8. Ob die beobachteten Unterschiede wirklich sind, läßt sich noch nicht entscheiden, da eine kleine Unsicherheit in den k_1 - und c -Werten eine große Veränderung im p bedingen.

Tabelle LVI.

Art des Sols	Koagulator	p
Sol 4	KCl	5,16
" 3	KCl	5,292
" 4	NaCl	4,786
" 1	NH_4Cl	3,681
" 1	NH_4Cl (14 Tage später)	3,068
" 4	KCNS	6,46
" 1	K-Benzozat	7,934
" 4	K-Salizylat	2,411

Die κ -Werte eignen sich nicht zu einem Vergleich der verschiedenen Koagulatoren. κ bedeutet offenbar die Geschwindigkeitskonstante bei der Konzentration von 1 Millimol i. L. Es ist demgemäß z. T. ungeheuer weit extrapoliert; eine kleine Aenderung im p , eine kleine Aenderung der Neigung der $\lg k_1$ - $\lg c$ -Graden also, bedingt eine sehr starke Aenderung im κ -Wert.

Der Anstieg der Geschwindigkeit mit der Koagulatorkonzentration ist ganz überraschend groß. Beim K-Benzozat z. B. würde 10 Proz. Zähigkeitszunahme — d. h. nach unserer Auffassung also auch 10 Proz. Koagulation — bei 50 Millimol in etwa 0,015 Sekunden eintreten, bei 15 Millimol in etwa 4 Minuten, bei 10 Millimol in etwa 120 Minuten, bei 1 Millimol in einigen Millionen Tagen; d. h. die Wirkung des Benzoats ist im letzten Fall von anderen Einflüssen, die auf die Beständigkeit des Sols einwirken, nicht mehr zu unterscheiden. Wir haben ausgesprochen den Schwellenwert, unterhalb dessen kein deutlicher Einfluß des Koagulators zu erkennen ist. So bedingt hier der außergewöhnlich große Konzentrationskoeffizient den Eindruck eines spezifischen Schwellenwertes wie bei der Hitzeagulation der Eiweißstoffe der außer-

gewöhnlich große Temperaturkoeffizient dieses Vorgangs den Eindruck einer spezifischen Koagulationstemperatur erweckt¹⁾).

Weshalb der Konzentrationskoeffizient der Koagulation so groß ist, läßt sich nicht leicht erklären; es wird dies besser später in anderem Zusammenhang erörtert.

4. Zur Theorie der Koagulation.

Es seien zunächst die Erscheinungen besprochen, die schon bisher vor allem bei der Theorie der Koagulation berücksichtigt wurden, also der Schwellenwert der Koagulatorkonzentration, seine eigentümliche Abhängigkeit von der Natur des Ions, das die entgegengesetzte Ladung trägt wie die Kolloidteilchen, der bekannte Einfluß von dessen Wertigkeit, Adsorbierbarkeit usw. Wir haben ja hier beim positiven $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol den überragenden Einfluß der Anionen, ihrer Wertigkeit, den ausgesprochenen Unterschied zwischen anorganischen und organischen Anionen gesehen. Zum Vergleich der Wirkung benutzt man statt des oft schwer bestimmbareren Schwellenwertes den sog. Fällungswert, d. h. diejenige Gesamtkonzentration, die z. B. innerhalb einer gegebenen Zeit — zwei Stunden — vollständig koaguliert. Auf Grund unserer Versuche können wir für diejenigen Koagulatoren, die dem autokatalytischen Gesetz gehorchen, einen recht genauen Vergleich ziehen, indem wir die Konzentration in der Lösung aufsuchen, der die gleiche Geschwindigkeitskonstante entspricht; es finden sich in Tabelle LVII für diese Koagulatoren die c-Werte als Fällungswerte, die einem $k_1 = 0,01$ zugehören. Bei den mehrwertigen Anionen ist der Konzentrationsbereich, in dem man die Ko. G. überhaupt messen kann, so eng, daß man sehr wohl einfach die mittlere Konzentration aus den beobachteten Gesamtkonzentrationen als Fällungswert nehmen kann. Daß diese Gesamtkonzentrationen sind, während wir bei den einwertigen Anionen Gleichgewichtskonzentrationen berechnet haben, ist ohne Belang, weil sich bei letzteren die Gleichgewichtskonzentrationen nur wenig von den Gesamtkonzentrationen unterscheiden.

In der Tabelle LVII finden sich auch die von N. Ishizaka¹⁾ bestimmten Fällungswerte, und zwar waren das diejenigen Koagulatorkonzentrationen, die innerhalb 30 Minuten eine Zähigkeitszunahme des Sols um 10 Proz. hervorriefen. Man sieht der Parallelismus der beiden

¹⁾ H. Chick und C. J. Martin, Kolloidchem. Beih. 5, 49 (1913).

¹⁾ N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 102 (1913).

Reihen geht sehr weit, die an verschiedenen Solen nach etwas verschiedenen Methoden gewonnenen Fällungswerte stimmen gut überein.

Tabelle LVII.

Art des Sols	Koagulator	Fällungswert (Millimol i. L.)	Fällungswert von N. Ishizaka (Millimol i. L.)
Sol 4	NaCl	77	43,5
" 4	KCl	80	46
" 1	KCl	100	
" 1	NH_4Cl	100	43,5
" 1	KBr*)	150	
" 1	KJ*)	ca. 300	
" 4	KCNS	112	67
" 1	K-Benzoat	13	
" 4	K-Salizylat	8	5,3
" 4	K-Pikrat	4	4,7
" 4	K_2SO_4	0,28	0,30
" 4	K_2CrO_4	0,60	0,95
" 4	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,36	0,69
" 4	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0,10	0,080
" 4	K_3 -Zitrat	0,30	
" 4	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	0,08	0,053

*) Bei KBr und KJ (Tabelle XXXIV und XXXV) wurde φ_∞ nicht erreicht. Es wurde für die Berechnung das φ_∞ gewählt, das für KCl (Tabelle XXXIII) erhalten worden war. Ferner wurde $b_1 = 3$ und $p = 5$ angenommen (siehe Tabelle LII und LVI).

Es mag noch darauf hingewiesen werden, wie weit das gleichfalls positive $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol dem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol ähnelt. H. Freundlich¹⁾ fand u. a. folgende Fällungswerte

NaCl	9,25
KCl	9,03
KBr	12,5
KJ	16,2
K_2SO_4	0,204

und S. E. Linder und H. Picton²⁾ nach einer anderen Methode

¹⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 156 (1903).

²⁾ S. E. Linder und H. Picton, loc. cit. S. 116.

NaCl	300
Na-Benzozat	32
Na-Salizylat	20

Auch hier also der deutliche Anstieg in den Fällungswerten für Cl' , Br' und J' , auch hier der starke Unterschied zwischen anorganischen und organischen Anionen, die stärkere Wirkung des Salizylats gegenüber dem Benzoat. Hiernach ist es wohl berechtigt, wie es auf S. 116 geschah, aus dem Verhalten des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sols Schlüsse auf das Verhalten des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols zu ziehen.

Nach der Theorie von H. Freundlich ¹⁾ erklärt sich diese Ionenwirkung folgendermaßen:

damit die Koagulation eintreten kann, müssen die Kolloidteilchen um einen bestimmten Betrag entladen sein;

dazu gehört, daß äquivalente Mengen des entgegengesetzt geladenen Ions adsorbiert werden;

wird von gleichwertigen aktiven Ionen eins stärker adsorbiert als das andere, so wird die zum Entladen nötige adsorbierte Menge bei dem stärker adsorbierbaren Ion bei einer viel kleineren Konzentration in der Lösung erreicht werden als bei dem schwächer adsorbierbaren; der Fällungswert des ersteren wird beträchtlich kleiner sein;

die Adsorptionsisothermen für gleichwertige wie verschiedenwertige aktive Ionen ähnlichen Charakters fallen in Molen berechnet sehr nahe zusammen. Daher rührt einmal, daß derartige Ionen, wenn gleichwertig, nahezu gleiche Fällungswerte haben; wenn verschiedenwertig, liegen die Fällungswerte sehr weit auseinander, weil äquivalenten adsorbierten Mengen ganz verschiedene Konzentrationen in der Lösung zugehören.

Will man diese Theorie prüfen, so muß man die Adsorption der aktiven Ionen messen und zusehen, ob wirklich den sehr verschiedenen Fällungswerten äquivalente adsorbierte Mengen zugehören. Wir können diese Berechnungen für die fünf Anionen durchführen, deren Adsorption durch die Kolloidteilchen gemessen wurde (Tabelle IV -- VIII). Für Salizylation und Pikration fällt der Fällungswert in das Gebiet der bei der Adsorption gemessenen Konzentrationen. Bei den anderen liegt der Fällungswert allerdings außerhalb, aber die Adsorptionsmessungen sind so genau, daß eine Extrapolation ganz unbedenklich ist. Es ergibt sich dann, daß das Ferri- und Ferrozyanion beim Fällungswert vollständig adsorbiert werden. Uebrigens ist bei der Berechnung wieder zu be-

¹⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 385 (1910); H. Freundlich und H. Schucht, ebendort **85**, 641 (1913).

denken, daß die Adsorption für Sol 3 durchgeführt wurde, die Koagulation für Sol 4; man muß also wieder auf Grund von Formel 6 und 7 (S. 121) umrechnen. Tabelle LVIII enthält die Ergebnisse.

Tabelle LVIII.

Anion	Fällungswert (Millimol i. L.)	Beim Fällungswert adsorbierte Menge in Millimol	Beim Fällungswert adsorbierte Menge in Milliäquivalent
Salizylation	8	0,30	0,30
Pikration	4	0,18	0,18
Oxalation	0,36	0,18	0,36
Ferrizyanion	0,10	0,09	0,27
Ferrozyanion	0,08	0,073	0,29

Die in Äquivalenten berechneten adsorbierten Mengen stimmen also, vom Wert für Pikration abgesehen, ganz ausgezeichnet überein; die so überaus verschiedenen Fällungswerte sind tatsächlich Konzentrationen, denen äquivalente adsorbierte Mengen zugehören. Auf die beim Pikration beobachteten Störungen wurde schon früher (S. 100-101) hingewiesen; aber selbstes fällt nicht so sehr heraus, daß nicht die adsorbierte Menge der Größenordnung nach stimmte. Wir haben übrigens auch hier wieder ein auffallend nahes Zusammenfallen der Adsorptionsisothermen für die drei verschiedenwertigen Anionen Salizylat-, Oxalat- und Ferrizyananion [siehe Fig. 1, S. 71]¹⁾. Es sei daran erinnert, daß viele

¹⁾ Das Pikration wird etwas schwächer adsorbiert als das Salizylation; es entspricht dies der Tatsache, daß auch die Pikrinsäure von Blutkohle etwas schwächer adsorbiert wird als Salizylsäure [H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 405-406 (1906)]. In dem etwas ungewöhnlichen Verhalten des Pikrations scheint eine bestimmte Regelmäßigkeit zu stecken. Hier haben wir anscheinend beim positiven $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol eine stärker koagulierende — und vielleicht auch entladende — Wirkung als es der Adsorption entspricht. Dies erinnert daran, daß bei der negativen Blutkohle das Pikration viel stärker suspendierend wirkt als andere organische Anionen [siehe H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 462 (1906)] und daß beim negativen Quarz Pikrinsäure und Na-Pikrat nur schwach entladend, ja eher aufladend wirken [G. von Elissafoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 405 (1912)]. Das Pikration gleicht darin dem OH^- -Ion, ein Verhalten, das nähere Untersuchung verdiente. Es könnte vielleicht damit zusammenhängen, daß die Pikrinsäure viel stärker ist als die anderen benutzten organischen Säuren; man hat ein stark adsorbierbares Anion in stark dissoziierten Verbindungen und Ähnlichen ließe sich von OH^- -Ion in starken Alkalien sagen.

organische Säuren von Blutkohle in Wasser¹⁾ wie in Azeton²⁾ in Molen gerechnet sehr nahe gleich stark adsorbiert werden. Nach diesen Erfahrungen ist es kaum gewagt, anzunehmen, daß die einwertigen anorganischen Anionen eben sehr schwach adsorbiert werden, und daß erst bei einer Konzentration von etwa 100 Millimol die adsorbierte Menge den Wert von etwa 0,3 Milliäquivalent erreicht. Es ist deshalb wohl durchaus berechtigt, die Gleichgewichtskonzentration der Gesamtkonzentration gleichzusetzen, wie mehrfach (siehe S. 113, 117, 121, 124) geschah.

Wir haben hier eine gute Bestätigung der Theorie von H. Freundlich. Im Verein mit den Ergebnissen von H. Freundlich³⁾ am As_2S_3 -Sol, von N. Ishizaka am $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol und von H. Freundlich und H. Schucht⁴⁾ am HgS -Sol ist jetzt wohl nicht mehr daran zu zweifeln, daß die Grundlagen der Theorie richtig sind: die auffallende Verschiedenheit der Fällungswerte beruht auf der Adsorption des aktiven Ions; die Fällungswerte sind, wie gesagt, die Konzentrationen, denen äquivalente adsorbierte Mengen zugehören. Merkwürdig ist, worauf schon an anderer Stelle⁵⁾ hingewiesen wurde, daß gerade wegen der Größe des Konzentrationskoeffizienten der Ko. G. eine Erscheinung, die so stark von der Zeit abhängt wie die Koagulation, in eben den hier berührten Hinsichten ausschließlich von Gleichgewichtseinflüssen — Entladung der Teilchen, Adsorption — beherrscht wird. Eine Folge davon ist bekanntlich⁶⁾, daß der Einfluß der Elektrolyte bei der Koagulation so vollständig ihrem Einfluß bei der Elektroendosmose und Kataphorese parallel geht, bei denen wir es nur mit Gleichgewichtserscheinungen zu tun haben.

Wenden wir uns jetzt gerade dem Einfluß der Zeit auf die Koagulation, also der Ko. G. selbst zu, so stoßen wir auf viel größere Schwierigkeiten. Es sind zwei Punkte, die zu erörtern sind: der Einfluß der Kolloidteilchen selbst und damit zusammenhängend der autokatalytische Verlauf und ferner der starke Anstieg der Ko. G. mit der Elektrolytkonzentration.

¹⁾ Dies gilt von vielen aromatischen Säuren, deren Adsorption an Blutkohle H. Freundlich [Zeitschr. f. physik. Chem. **57**, 404 u. f. (1906)] gemessen hat.

²⁾ H. Freundlich und E. Posnjak, Zeitschr. f. physik. Chem. **79**, 168 (1912).

³⁾ H. Freundlich, loc. cit. 126.

⁴⁾ H. Freundlich und H. Schucht, loc. cit. 126.

⁵⁾ H. Freundlich und E. Hase, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 449 — 450 (1915).

⁶⁾ Siehe G. von Elissaffoff, Zeitschr. f. physik. Chem. **79**, 385 (1912).

Wie schon früher (S. 120) erwähnt, kann man x in Gleichung 3 der Menge koagulierter Teilchen proportional setzen, $(1 - x)$ der Menge noch unkoagulierter, aber entladener Teilchen. Denn es ist zunächst am wahrscheinlichsten, anzunehmen, daß die Adsorption des Anions und die dadurch bedingte Entladung rasch erfolgt (siehe aber S. 132). Nach der genannten Gleichung 3 wächst die Ko. G. gradlinig mit der Menge koagulierter Teilchen und proportional der ersten Potenz der Menge nichtkoagulierter Teilchen. Bereits auf S. 114 wurde betont, daß alles zu Gunsten dieser ersten Potenz spricht, besonders auch die weitgehende Unabhängigkeit der Ko. G. von dem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt. Hieraus würde folgen, daß die Anziehung, die zur Bildung der koagulierten Teilchen führt, nicht zwischen den gleichartigen, entladenen unkoagulierten Teilchen besteht — denn das würde zu einer quadratischen Abhängigkeit von $(1 - x)$ führen —, sondern nur zwischen bereits koagulierten Teilchen und unkoagulierten. Durch den Einfluß der koagulierten Teilchen kommt der autokatalytische Verlauf des Vorgangs zustande: ihre Zahl nimmt zu und bewirkt so die Beschleunigung. Daß die Größe $\frac{1}{b_1}$ der von vornherein vorhandenen Zahl koagulierter Teilchen entspricht, bzw. solchen Teilchen, die sich irgendwie wie koagulierte verhalten, wurde schon oben (S. 120) erörtert.

Man hätte gern unmittelbare Nachweise dafür, daß koagulierte Teilchen die Koagulation beschleunigen. Ein solcher Nachweis ist nicht ganz leicht zu führen. Denn man müßte sorgfältig vermeiden, mit den koagulierten Teilchen auch Elektrolyt in das Sol zu bringen; bei dem großen Konzentrationskoeffizienten der Ko. G. liegt die Gefahr, daß die Geschwindigkeit durch Vergrößerung der Koagulatorkonzentration gesteigert wird, zu nahe. Es finden sich aber doch einige Angaben in der Literatur, die durchaus als Bestätigung gelten können. Vor allem ultramikroskopische Beobachtungen von G. Wiegner¹⁾ über die Koagulation von Goldsol durch Elektrolyte, deren Ergebnis er in die Worte zusammenfaßt: „Die Elektrolytkoagulation von Kolloiden, die Teilchen verschiedener Größenordnung enthalten, verläuft so, daß kleinere Teilchen die Tendenz haben, sich an größere, nicht an die der gleichen Größenordnung anzulagern. Größere Ultramikronen wirken für kleinere als Koagulationskeime“. Es scheint danach durchaus möglich, daß auch die größeren koagulierten Teilchen den kleineren unkoagulierten gegenüber sich wie Keime verhalten, also auch den Koagulationsvorgang beschleunigen.

¹⁾ G. Wiegner, Koll.-Zeitschr. 8, 227 (1911).

Im Einklang steht ferner die von W. Biltz und H. Steiner¹⁾ beschriebene Impfwirkung. Sie untersuchten die Zähigkeit von technischen, daher elektrolythaltigen Nachtblaulösungen. Diese wuchs mit der Zeit an²⁾, vor allem bei konzentrierten Lösungen. Bringt man nun eine verdünnte Lösung auf eine höhere Konzentration, indem man Nachtblaugel in ihr auflöst, so tritt die Zähigkeitszunahme sehr viel rascher ein als wenn man die konzentriertere Lösung in dieser Konzentration frisch bereitet hat; es wird bei einer 2,25prozentigen Lösung eine Zähigkeit in zwei Stunden erreicht, die sonst in sechs Tagen erreicht wurde. Eine ausgesprochene Impfwirkung also, koagulierte Teilchen beschleunigen die Koagulation³⁾.

Nach diesen Erfahrungen im Verein mit dem autokatalytischen Verlauf so vieler Koagulationsvorgänge wird man kaum mehr zweifeln dürfen, daß tatsächlich die koagulierten Teilchen beschleunigend wirken, daß also vor allem koagulierte Teilchen mit unkoagulierten zusammen-treten. Eine andere Frage ist, weshalb wirken die koagulierten Teilchen auf die nichtkoagulierten in dieser Weise ein? Dies führt zum Kern der ganzen Aufgabe: worauf beruht es überhaupt, daß die Teilchen sich zusammenballen? Als weitgehend gesichert dürfen zur Zeit wohl folgende Erfahrungen gelten:

1. Die Teilchen müssen durch die Adsorption des entgegengesetzt geladenen Ions entladen werden. Früher glaubte man, daß dabei die Ladung Null erreicht werden müßte. Dies ist aber nach Versuchen von F. Powis⁴⁾ an Oelemulsionen nicht der Fall, es muß nur das Potential der Teilchen unter einen gewissen Wert gehen. Bei den Oeltröpfchen beträgt dieser etwa $\pm 0,03$ Volt. Die Notwendigkeit einer Entladung der Teilchen ist einleuchtend. Es besteht fraglos infolge ihrer ursprünglich vorhandenen Ladung eine abstoßende Kraft zwischen ihnen; J. Perrin und R. Costantin⁵⁾ haben sie ja unmittelbar

1) W. Biltz und H. Steiner, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 507 (1910).

2) Der zeitliche Anstieg der Zähigkeit scheint auch hier wieder autokatalytisch zu sein. Ganz sicher ist er es, worauf schon Wo. Ostwald (Grundriß d. Kolloidchem. S. 192) hingewiesen hat, bei der zeitlichen Zähigkeitszunahme von Benzopurpurin nach W. Biltz und A. von Vegesack [Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 500 (1910)]. Die beobachteten Punkte sind leider nicht zahlreich genug, um eine Berechnung zu gestatten.

3) Schon H. Garrett (loc. cit.) fand eine solche Impfwirkung bei Leim-lösungen, S. U. Pickering [Journ. chem. Soc. **91**, 2001 (1907)] beobachtete sie bei Oelemulsionen.

4) F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 186 (1914).

5) J. Perrin und R. Costantin, Compt. rend. **158**, 1168, 1171 (1914).

erkennen können, als sie die Gültigkeit der van't Hoff'schen Gesetze für konzentrierte Gummiguttemulsionen prüften. Die Abstoßung muß genügend verkleinert werden, damit anziehende Wirkungen sich geltend machen können. Keineswegs notwendig ist aber, daß die Teilchen vollständig entladen werden. Es könnte sehr wohl sein, daß schon bei einem gewissen Minimalwert der Abstoßung, wie er durch den von F. Powis beobachteten Potentialwert gegeben ist, anziehende Kräfte überwiegen.

2. Die Teilchen verschmelzen nicht gleich vollständig, sondern ballen sich zunächst nur in Gruppen bis zu mehreren hundert Stück zusammen. Dies ergaben Beobachtungen von F. Powis¹⁾ an Oelemulsionen unmittelbar. Das Verhalten der koagulierten Teilchen der Sole beim Peptisieren spricht auch entschieden dafür (siehe S. 115). Man wird demgemäß erwarten, daß die Grenzflächenspannung zwischen den Teilchen im gewöhnlichen Sinne, die bei Tröpfchen ja zu einem Verschmelzen führen müßte, keine so wichtige Rolle spielt, wie man früher glaubte. Im Einklang damit steht die Angabe von R. Ellis²⁾, daß zwischen der Beständigkeit von Oelemulsionen bei verschiedener Koagulatorkonzentration und der Grenzflächenspannung ihrer Tröpfchen kein Parallelismus besteht.

Ob die Anziehung, die schließlich nach der Entladung statthat, unmittelbar durch eine Massenwirkung bedingt ist oder elektrische Ursachen hat, muß zur Zeit dahingestellt bleiben. Wahrscheinlich ist allerdings in jedem Fall, daß die Anziehung zwischen verschieden großen Teilchen besonders ausgesprochen sein wird: bei einer Massenwirkung wegen der Verschiedenheit der Massen, bei einer elektrischen Anziehung wegen einer Verschiedenheit der Ladungen. Dies würde ja mit der Erfahrung übereinstimmen.

Aber ein schärfer gefaßtes Bild des Vorgangs sich zu machen, will vorerst nicht gelingen; wenigstens gelangt man zu keiner Erklärung der auffallenden Abhängigkeit der Ko. G. von der Koagulatorkonzentration. Am nächsten liegt noch der Gedanke, daß die Abhängigkeit doch mit elektrischen Umständen verknüpft ist, und z. B. durch eine starke Aenderung des Potentials der Teilchen mit der Konzentration bedingt ist. Dies dürfte jedoch nicht zutreffen. Denn F. Powis³⁾ betont mit Recht, daß bei den negativ hydrophoben Oeltröpfchen seiner Emulsion für einwertige Kationen das Potential sich

¹⁾ F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 195 (1914).

²⁾ R. Ellis, Zeitschr. f. physik. Chem. **80**, 597 (1912).

³⁾ F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 208 (1914).

keineswegs stark mit der Konzentration ändert; das Gleiche fand G. v. Elissasoff¹⁾ für das Potential von Glas und Quarz bei einwertigen Kationen. Die Ähnlichkeit im Verhalten hier und bei dem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol ist so groß, daß man kaum bezweifeln mag, daß das Potential von dessen Teilchen sich entsprechend wenig mit der Konzentration einwertiger Anionen ändern wird. Und doch wächst die Ko. G. nach unseren Versuchen ebenso rasch mit der Konzentration des Cl' - und CNS' -Ions wie mit der der höherwertigen Anionen. Es fehlt zur Zeit auch jede Möglichkeit durch Vergleiche Schlüsse zu ziehen. Eine ähnliche Abhängigkeit von der Konzentration findet man nur bei Vorgängen wie der Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs²⁾, die in ihrem Wesen der Ko. G. durchaus gleicht; der Adsorptionsrückgang ist ja sozusagen nur als seine Fortsetzung der Koagulation anzusehen.

Es mag noch kurz die von F. Powis³⁾ vertretene Auffassung der Ko. G. erörtert werden. Bezüglich der Notwendigkeit eines bestimmten kleinen Potentials sind wir seiner Anschauung gefolgt. Er glaubt aber, daß, sobald dies Potential erreicht ist, die Koagulation mit einer von der Koagulatorkonzentration unabhängigen — oder doch wenig abhängigen — Geschwindigkeit verläuft. Um nun trotzdem die offenbar stark von der Elektrolytkonzentration abhängige Inkubationszeit — die Zeit bis zum stärkeren Anstieg der Ko. G.-Kurven — zu erklären, nimmt er an, daß ganz allgemein das Potential der Teilchen nach Elektrolytzusatz nicht rasch erreicht wird, wie wir angenommen haben (siehe S. 129), sondern allmählich. Bei seinen Oelemulsionen, die auch ohne Elektrolytzusatz wenig beständig sind, und deren Teilchen ihr Potential mit der Zeit ändern, kann er in der Tat eine solche verhältnismäßig langsame Einstellung der durch den Elektrolytzusatz bedingten Erniedrigung des Potentials nachweisen. Ob dies allgemein gilt, erscheint fraglich, zumal bei dem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol, das rein so geringe zeitliche Änderungen zeigt. Aber vor allem kommt die ungeheure Abhängigkeit der Inkubationszeit von der Koagulatorkonzentration, die ja der des k_1 völlig entspricht, gar nicht zur Geltung. Nach den Versuchen von F. Powis⁴⁾ verlaufen die Potential-Zeit-Kurven für die Koagulation der Oelemulsion mit BaCl_2 so ähnlich, daß z. B. bei der doppelten Elektrolytkonzentration der kritische Potentialwert etwa in der halben Zeit erreicht wird. Nach unseren Versuchen z. B. mit Benzoat würde dagegen für 10 Millimol die Inkubationszeit ungefähr 120 Minuten betragen, für 12 Millimol 24 Minuten, also bei einer Zunahme der Konzentration um nur ein Fünftel, eine Abnahme der Inkubationszeit auf ein Fünftel. Nach F. Powis müßte man weiter annehmen, daß bis zum Beginn des Ansteigens der Geschwindigkeit das Sol so gut wie völlig unverändert bleibt, der kritische Potentialwert ist ja noch nicht erreicht. Tatsächlich haben wir aber schon vorher einen regelmäßigen Anstieg (siehe Fig. 4—6).

¹⁾ G. von Elissasoff, loc. cit. 127.

²⁾ Siehe H. Freundlich und E. Hase, loc. cit. 68.

³⁾ F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 208 (1914).

⁴⁾ F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 179 (1914).

Dieselben Figuren zeigen gleichfalls, daß die Geschwindigkeit im Anstieg selbst bei verschiedener Koagulatorkonzentration durchaus und weitgehend verschieden ist. Auch dem wohl fraglos beobachteten Einfluß koagulierter und größerer Teilchen wird die Powis'sche Anschauung durchaus nicht gerecht. Sie darf jedenfalls vorerst als recht unwahrscheinlich bezeichnet werden.

5. Die Bedeutung der Koagulationsgeschwindigkeit für biologische Vorgänge.

Es mag darauf hingewiesen werden, daß die Erscheinungen, die bei der Ko. G. und dem nah verwandten Adsorptionsrückgang auftreten, wahrscheinlich bei vielen biologischen Vorgängen wichtig sind, und daß man schon beginnen könnte, sie in Rücksicht zu ziehen. Wie bekannt, sind autokatalytisch verlaufende Erscheinungen bei den Lebensvorgängen häufig genug; es sei nur an den Verlauf des Wachstums¹⁾ erinnert. Die Möglichkeiten sind aber hierbei zu mannigfaltig, als daß man ohne weiteres auf Kolloidfällung schließen dürfte. Aber einige Fälle gibt es, bei denen man jetzt schon dazu gedrängt wird, die Koagulation zu berücksichtigen, und zwar in erster Linie bei der Befruchtung und der weiteren Entwicklung des Eies. So fanden E. L. Backman und J. Runnström²⁾ z. B., daß befruchtete Froscheier einen viel kleineren osmotischen Druck haben als unbefruchtete, und sie erklären dies damit, daß bei der Befruchtung eine Koagulation statthabe³⁾, bei der gelöste Stoffe — sie denken vor allem an Salze — adsorbiert, und so aus der Lösung entfernt werden. Sie beobachteten nun weiter, daß während der Entwicklung des Eies der niedrige osmotische Druck längere Zeit konstant bleibt, um dann verhältnismäßig rasch einen höheren Wert anzunehmen. Wenn sie nun schreiben⁴⁾, „... daß bei der osmotischen Drucksteigerung ... ein Faktor mit-

¹⁾ Siehe z. B. Wo. Ostwald, Vorträge und Aufsätze über Entwicklungsmechanik der Organismen, herausgegeben von W. Roux, Heft V (1908). Brailsford Robertson, Arch. f. Entwicklungsmechanik **25**, 581 (1908), **26**, 106 (1908).

²⁾ E. L. Backman und J. Runnström, Pflüger's Arch. **144**, 287 (1912).

³⁾ Siehe ferner M. Fischer und Wo. Ostwald, Pflüger's Arch. **106**, 229 (1905). Dem steht auch nicht entgegen, daß bei der Befruchtung auch die Oxydation eine Rolle spielt. Denn nach O. Warburg [Zeitschr. f. physiol. Chem. **66**, 305 (1910)] ist der Verlauf der Entwicklung nach der Befruchtung und die Sauerstoffaufnahme weitgehend voneinander unabhängig: erstere kann z. B. durch kleine Mengen Phenylurethan gehemmt werden, ohne daß sich die Sauerstoffaufnahme dadurch ändert. Die Wirksamkeit des oberflächenaktiven Phenylurethans weist stark auf kapillarchemische Vorgänge hin, wie Koagulationen und dergleichen.

⁴⁾ Pflüger's Archiv. **144**, 343 (1912).

wirkt, der vielleicht in der Entbindung der adsorbierten Salze gegeben ist. Wie diese Entbindung in ihren Einzelheiten vor sich geht, läßt sich natürlich nicht sagen¹⁾, so liegt es gerade bei der ganzen Art des zeitlichen Verlaufs nur nahe, an einen Adsorptionsrückgang zu denken; der könnte durch weitere Veränderung und Vergrößerung der koagulierten Kolloide verursacht sein. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß nach J. Loeb¹⁾ die Furchungsgeschwindigkeit der Eier von *Arbacia* einen auffallend großen Temperaturkoeffizienten hat (etwa sieben zwischen 7° und 17°). Auch der Adsorptionsrückgang zeichnet sich nach den bisherigen Erfahrungen durch einen großen Temperaturkoeffizienten aus (etwa fünf zwischen 15° und 25° für den Adsorptionsrückgang von Neufuchsin an koagulierten HgS-Flocken²⁾ und 5,9 in demselben Temperaturgebiet für Neufuchsin an Schwefelflocken³⁾).

Es ist ferner zu beachten, daß die Bildung amorph-fester Häutchen auf Grenzflächen ein biologisch wichtiger Vorgang ist, der gerade wohl bei der Befruchtung und Zellteilung in Frage kommt. Nun gehen aber derartige Häutchenbildungen wahrscheinlich immer mit Koagulationen Hand in Hand. Für die Bildung von Häutchen auf der Oberfläche wässriger Farbstofflösungen fand ja auch O. Rohde⁴⁾ den zu erwartenden autokatalytischen Verlauf.

Ganz allgemein ist wichtig, daß wir hier bei dem zeitlichen Verlauf der Koagulation und des Adsorptionsrückgangs Vorgänge haben, die mit einer sehr hohen Potenz einer Konzentration an Geschwindigkeit zunehmen, nicht bloß mit der ersten oder zweiten wie die rein chemischen Vorgänge. Kleine Stoffmengen und winzige Veränderungen

¹⁾ J. Loeb, Zitiert nach dem Handwörterbuch d. Naturwissensch. Bd. III, S. 599 (1913). Aufsatz von C. Herbst über die Entwicklungsmechanik d. Tiere.

²⁾ H. Freundlich und H. Schucht, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **85**, 676 (1913).

³⁾ H. Freundlich und E. Hase, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **89**, 445 (1915). Bezüglich des Temperaturkoeffizienten der Koagulation sind die Verhältnisse noch nicht völlig geklärt. S. Miyazawa [loc. cit. S. 64, siehe auch H. Freundlich und H. Schucht, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **85**, 677 (1913)] fand für $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol und mesakonsaures Natrium als Koagulator einen ziemlich kleinen Temperaturkoeffizienten. Nur möchte man nach unseren Erfahrungen die Koagulation mit einem mehrwertigen Anion nicht als entscheidend ansehen. Unsere eine Versuchsreihe bei niedrigerer Temperatur (Tabelle IX) deutet, verglichen mit Tabelle XXXIX, auf einen größeren Temperaturkoeffizienten hin, allerdings scheint sich neben dem k_1 auch das b_1 zu ändern.

⁴⁾ O. Rohde, *Ann. d. Phys.* **19**, 935 (1906).

in der Konzentration kommen in einem vielfach übersetzten Maße zur Wirkung. Und man hat wohl durchaus den Eindruck, als ob bei den Lebenserscheinungen überhaupt, ganz besonders aber bei der Entwicklung und dem Wachstum, solche zeitliche Vorgänge mit einem großen Konzentrationskoeffizienten eine beträchtliche Rolle spielen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Adsorption von Salizylat-, Pikrat-, Oxalat-, Ferri-
zyan- und Ferrozyanion durch die Teilchen eines $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols gemessen.

In allen Fällen galt die Adsorptionsisotherme $a = \alpha c^{\frac{1}{n}}$, in der a die auf das Gramm Adsorbens adsorbierte Menge, c die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung, α und $\frac{1}{n}$ Konstanten bedeuten. $\frac{1}{n}$ war immer ziemlich klein, etwa 0,2. Salizylat-, Oxalat- und Ferri-
zyanion wurden, in Molen gerechnet, nahezu gleich stark adsorbiert, Ferrozyanion stärker, Pikration schwächer.

2. Mit Hilfe der Zähigkeit — Durchflußmethode — wurde für ein $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol, meist von gleicher Bereitung, aber von etwas anderem Gehalt als dem in Punkt 1 verwandten, an der Zunahme der Zähigkeit die Koagulationsgeschwindigkeit gemessen, und zwar für folgende Koagulatoren bei verschiedener Konzentration: NaCl , KCl , NH_4Cl , KBr , KJ , KCNS , K-Benzoat , K-Salizylat , Na-Pikrat , K_2SO_4 , K_2CrO_4 , K-Oxalat , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, Na-Zitrat , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

3. Im Einklang mit der Voraussetzung, daß Zähigkeitszunahme und Koagulation parallel gehen, wurde bei einwertigen Anionen — mit Ausnahme von Pikration — unabhängig von der Koagulatorkonzentration die gleiche Endzähigkeit — entsprechend einer vollständigen Koagulation — erreicht. Bei diesen Anionen war der zeitliche Verlauf autokatalytisch und ließ sich weitgehend durch eine Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (1 + b_1 x) (1 - x), \text{ integriert } k_1 = \frac{1}{t (1 + b_1)} \ln \frac{1 + b_1 x}{1 - x}$$

darstellen; hier ist x die Zunahme der Zähigkeit, die Gesamtzunahme gleich 1 gesetzt, k_1 und b_1 sind Konstanten.

4. Der unter 3. beschriebene Verlauf ist vor allem bei kleineren $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalten deutlich (unter 1,5 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ i. L.). Bei größeren verschiebt sich der Wendepunkt anscheinend mehr an den Anfang der Ko. G.-Kurve und ist zunehmend schwerer zu erkennen. Der zeitliche

Verlauf läßt sich dann vielfach für größere Zähigkeitszunahmen durch eine Gleichung zweiter Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k'' (1 - x)^2, \text{ integriert } k'' = \frac{1}{t} \frac{x}{1 - x}$$

wiedergeben.

5. Die Konstante k_1 bzw. k'' hängt bei den einwertigen Anionen nur wenig vom $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt ab, und zwar nimmt sie wohl etwas mit ihm zu. Es steht dies in Uebereinstimmung mit der Erfahrung von H. R. Kruyt und J. van der Spek, daß der Fällungswert mit KCl als Koagulator für As_2S_3 -Sole nur wenig mit dem Kolloidgehalt veränderlich ist. Dagegen dürfte aus der geringen Abhängigkeit vom Kolloidgehalt folgen, daß eine Gleichung zweiter Ordnung dem wirklichen zeitlichen Verlauf nicht gerecht wird.

6. Im Einklang mit früheren Erfahrungen ist die Konstante b_1 weitgehend unabhängig von der Koagulatorkonzentration, und ferner auch von der Natur des Koagulators; ihr Wert beträgt ungefähr 3. Der Wendepunkt liegt also an der gleichen Stelle, die Kurven sind affin.

7. Ebenfalls im Einklang mit früheren Erfahrungen nimmt die Konstante k_1 außerordentlich stark mit der Koagulatorkonzentration zu. Es gilt eine Beziehung $k_1 = \kappa c^p$, in der κ und p Konstanten sind; p hat meist etwa einen Wert von 5. Die Geschwindigkeit verdoppelt sich also, wenn die Konzentration nur um etwa 15 Proz. zunimmt.

8. Aus dem autokatalytischen Verlauf der Koagulation läßt sich folgern, daß vor allem koagulierte Teilchen sich mit nichtkoagulierten zusammenlagern, weniger bloß nichtkoagulierte untereinander. Dies wird durch eine Reihe anderer Erfahrungen von G. Wiegner, W. Biltz u. a. bestätigt.

9. Bei den mehrwertigen Anionen und dem Pikration wird nicht bei verschiedener Koagulatorkonzentration derselbe Endwert der Zähigkeit erreicht, die Endzähigkeit nimmt vielmehr mit der Konzentration beträchtlich zu. Auch der Wendepunkt ist meist verwischt, der Verlauf eher zweiter Ordnung. Es hängt dies alles wohl damit zusammen, daß die Kolloidteilchen sich nicht bloß zusammengelagert haben, sondern daß sie auch weiter verschmolzen und vergrößert sind; und daß dies mit größerer Koagulatorkonzentration auch mit größerer Geschwindigkeit vor sich geht. Verschiedener Koagulatorkonzentration entsprechen also nicht mehr Teilchen derselben Art. Die Zunahme der Geschwindigkeit mit der Koagulatorkonzentration ist auch hier sehr groß.

10. In Beziehung zu Punkt 9 steht wohl folgende Tatsache: wird das $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol mit einer sehr verdünnten Lösung von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ koaguliert, so gibt es auf Zusatz von FeCl_3 zunächst keine Färbung von Berliner Blau; diese tritt erst nach längerer Zeit — 15 Minuten und mehr — allmählich auf. Es scheint das FeCl_3 durch die vergrößerten Teilchen zum $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ion durchdringen zu müssen. Macht man dagegen denselben Versuch mit Salizylation, so tritt die Violettfärbung mit FeCl_3 ebenso glatt ein wie in einer Flüssigkeit, die kein $\text{Al}(\text{OH})_3$ enthält.

11. Gemäß dem unter 7 und 9 beschriebenen starken Anstieg der Koagulationsgeschwindigkeit mit der Koagulatorkonzentration gibt es für jeden Koagulator nur ein enges Konzentrationsgebiet, in dem die Geschwindigkeit meßbar ist. Man kann so für jeden Koagulator einen Schwellenwert angeben, unterhalb dessen die Koagulation so gut wie nicht zu verfolgen ist. Zum Vergleich eignet sich besser der Fällungswert: bei einwertigen Anionen diejenige Konzentration, bei der die Konstante k_1 einen bestimmten Zahlenwert hat — es wurde 0,01 gewählt —; für die mehrwertigen Anionen (und dem Pikration) kann man mit genügender Sicherheit die mittlere Konzentration in dem meßbaren Konzentrationsbereich als Fällungswert zum Vergleich heranziehen.

12. Für die Fällungswerte gelten die bekannten Regelmäßigkeiten: da das $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol positiv ist, kommt es vor allem auf die Anionen an; maßgebend ist ihre Wertigkeit, organische Natur u. a. Die von H. Freundlich vertretene Theorie wird gut bestätigt: die Fällungswerte sind diejenigen Koagulatorkonzentrationen, denen äquivalente Mengen des adsorbierten Anions zugehören. Auch die unter 1 erwähnte geringe Verschiedenheit der in Molen gerechneten Adsorptionsisotherme bei verschiedenwertigen Anionen steht im Einklang mit dieser Theorie und hat die große Verschiedenheit der Fällungswerte für Anionen verschiedener Wertigkeit zur Folge.

13. Die nach der Durchflußmethode gemessene Zähigkeit der reinen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sole wächst übereinstimmend mit der Theorie von A. Einstein und E. Hatschek gradlinig mit dem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt.

14. Die nach der gleichen Methode gemessene Zähigkeit der koagulierten Sole nimmt dagegen sehr viel stärker mit steigendem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt zu; es gilt eine Beziehung $\Delta \eta_\infty = \gamma \cdot \chi^s$, in der $\Delta \eta_\infty$ die Zähigkeitszunahme des koagulierten Sols gegenüber dem unkoagulierten bedeutet, χ den $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt, γ und s Konstanten bedeuten.

15. Die Zähigkeit wurde auch mit Hilfe der Dämpfung einer schwingenden Scheibe gemessen. Bei den reinen Solen stimmten die nach beiden Methoden gemessenen Werte genügend überein, bei den koagulierten waren die nach der Methode der Dämpfung erhaltenen Werte um ein Vielfaches größer als die nach der Durchflußmethode bestimmten. Es läßt sich dies erklären auf Grund einer Theorie von E. Hatschek über die Abhängigkeit der Zähigkeit von Solen von der Schergeschwindigkeit. Auch die unter 13 und 14 beschriebene Verschiedenheit läßt sich auf Grund dieser Theorie deuten.

16. Es wurde der zeitliche Verlauf der Koagulation mit beiden Methoden für die Koagulation mit K-Salizylat gemessen; er war in beiden Fällen autokatalytisch. Aber die beiden Koagulationsgeschwindigkeitskurven deckten sich nicht. Wenn man auch nach der erwähnten Theorie von E. Hatschek den nach der Durchflußmethode gewonnenen Werten weit mehr Vertrauen schenken darf, so ist doch zu bedenken, daß der Zusammenhang zwischen Zähigkeitszunahme und Koagulation noch nicht eindeutig festgelegt ist; die vorerst angenommene Proportionalität zwischen beiden ist noch hypothetisch.

Braunschweig.

Physikalisch-chemisches Institut der Herzogl. Technischen Hochschule.