muß eine wässrige Salzlösung vorhanden sein, deren Salze die osmotische Reaktionsfähigkeit der Zelle ermöglichen. Nach F. Hofmeister¹⁰⁾ wären auch die Fermente in das Innere des Tropfens eingeschlossen.

Zu einer ganz ähnlichen Vorstellung kam L. Rhumbler 1902, 379: „Da nun die Alveolenwände für Wasser durchlässig, für viele gelöste Substanzen halbdurchlässig sind, und der Alveoleninhalt gelöste Substanzen enthält, so muß in jeder Zellalveole ein gewisser osmotischer Druck zustande kommen. Dieser osmotische Druck in jeder Einzelalveole wird innerhalb des ganzen Alveolengefüges, soweit dieses im Gleichgewicht ist, überall derselbe sein; denn, wird in einer Alveole der osmotische Druck durch Auftreten einer neuen löslichen Substanz größer, so wird sogleich ein Wasserausgleich mit den Nachbaralveolen stattfinden und dadurch der osmotische Druck wieder auf eine gemeinsame Höhe zurückgebracht“.

Ich will mich mit diesem Hinweis auf die Folgerungen begnügen, die sich aus den Ver-

¹⁰⁾ F. Hofmeister, Die chemische Organisation der Zelle, Naturw. Rundsch. 1901, 581 (zit. nach R. Hoeber, loc. cit. 731).

suchen ergeben. Mit der Annahme einer semi-permeablen Plasmahaut sind die Ergebnisse unvereinbar. Das durch die Abbildung ange-deutete Schema der Protoplasmagrundstruktur soll ebenfalls nur als Anregung dienen, eine morphologische Vorstellung von den physikalischen Vorgängen des Zellenlebens auszubauen. In späteren ruhigen Zeiten ist es mir vielleicht vergönnt, meine Vorstellungen vom physikalischen Bau der Protoplasma eingehend zu begründen.

Zusammenfassung.

1. Es gelingt, saure Farbstoffe intrazellulär zur Ausflockung zu bringen.
2. Diese Ausflockung ist identisch mit der Wirkung von Neutralsalzen auf Semikolloide und wird als Dispersionsverringering charakterisiert.
3. Der Vorgang beweist die Permeabilität der Zelloberfläche für Neutralsalze.
4. Die osmotischen Vorgänge spielen sich im Zellinnern ab.
5. Die gewonnenen Vorstellungen stehen im Einklang mit der Theorie von der Schaumstruktur des Protoplasmas.

Zur Theorie der Koagulationsgeschwindigkeit.

Von H. Freundlich (Berlin-Zehlendorf). (Eingegangen am 1. Sept. 1918.)

Unsere Kenntnis der Koagulation und Koagulationsgeschwindigkeit hydrophober Sole, wie der der Metalle, der Sulfide, des $\text{Fe}(\text{OH})_3$, des $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. a. ist neuerdings durch Arbeiten von R. Zsigmondy¹⁾ und M. v. Smoluchowski²⁾ sehr erheblich erweitert worden. Bis dahin konnte man sich von diesem Vorgang etwa folgendes Bild machen: Voraussetzung für das Zusammentreten der Kolloidteilchen solcher Sole ist ihre Entladung; sie braucht nicht völlig zu sein, es genügt, wenn ein gewisser Mindestwert der Ladung erreicht wird³⁾. Die Entladung wird durch den Zusatz eines Elektrolyten bewirkt, und zwar ist in erster Linie dasjenige

Ion des Elektrolyten von Einfluß, dessen Ladung der der Kolloidteilchen entgegengesetzt ist. Es scheint stets eine Aufnahme dieses wirksamen Ions durch die Kolloidteilchen stattzufinden, die nach ihrer Umkehrbarkeit und Abhängigkeit von der Konzentration und der Natur des Elektrolyten der Adsorption ähnelt⁴⁾. Wie weit diese Aufnahme wirklich eine Oberflächenverdichtung ist, wie weit sie als „elektrische Adsorption“ aufzufassen ist, wird erst die immer noch fehlende ausführliche Untersuchung der Aufnahme von Elektrolyten — und zwar sowohl der Anionen wie der Kationen — durch fein verteilte amorphe Stoffe lehren. Jedenfalls wird nach den bisherigen Erfahrungen der gleiche Grad der Entladung und damit die gleiche Koagulationsgeschwindigkeit erreicht, wenn äquivalente Mengen des wirksamen Ions aufgenommen

¹⁾ R. Zsigmondy, Nachr. d. Königl. Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen 1917, 1; Zeitschr. f. Elektrochem. 23, 148 (1917).

²⁾ M. v. Smoluchowski, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 129 (1917); Koll.-Zeitschr. 21, 98 (1917); Physik. Zeitschr. 17, 587 (1916).

³⁾ F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 179 (1915).

⁴⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 73, 385 (1910); H. Freundlich u. H. Schucht, Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 641 (1913); J. A. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 64 (1916).

worden sind⁵⁾. Damit diese Menge an der Grenzfläche der Kolloidteilchen vorhanden ist, sind von stark adsorbierbaren Ionen — wie denen der Schwermetalle und organischen Kationen und Anionen — und von mehrwertigen Ionen kleinere Konzentrationen in der Lösung nötig als von schwach adsorbierbaren und einwertigen. Erstere koagulieren daher viel stärker. Der besondere Zusammenhang zwischen den Fällungswerten — Konzentrationen einer bestimmt gewählten gleichen Koagulationsgeschwindigkeit — verschiedenwertiger anorganischer Kationen und Anionen läßt sich dadurch erklären, daß diese vielfach in äquimolarer Konzentration gleich stark adsorbiert werden; damit äquivalente Mengen an die Grenzfläche der Teilchen gelangen, sind bei der Gestalt der Adsorptionsisotherme sehr verschiedene Konzentrationen nötig⁶⁾. Wie man sieht, hängt die eine besondere Eigentümlichkeit der Koagulation, die starke Abhängigkeit von der Wertigkeit der Ionen, gar nicht mit der eigentlichen Koagulationsgeschwindigkeit — abgekürzt Ko.G. — zusammen, sondern mit der Aufnahme einer bestimmten Menge des wirksamen Ions und der dadurch bedingten Entladung, also mit einem umkehrbaren, statischen Vorgang. So kommt es, daß man denselben auffallenden Wertigkeitseinfluß bei Erscheinungen wiederfindet, bei denen man keinen zeitlich verlaufenden Vorgang mißt, so bei dem Einfluß der Elektrolyte auf die Elektroendosmose und die Strömungspotentiale⁷⁾.

Was den eigentlichen zeitlichen Verlauf der Koagulation anbetrifft, so schien er meist autokatalytisch zu sein, und die Geschwindigkeit nahm ganz auffallend stark mit wachsender Elektrolytkonzentration zu. Der Zusammenhang zwischen der Konstante k der Ko.G. und der Konzentration c des Elektrolyten in der Lösung — nach erfolgter Adsorption — ließ sich in erster Annäherung durch eine Gleichung

$$k = \kappa \cdot c^p \quad (1)$$

wiedergeben. Hier sind κ und p Konstanten, und zwar hatte p Werte zwischen 2 und 8⁸⁾.

⁵⁾ W. R. Whitney u. J. E. Ober, Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 630 (1902); siehe auch unter ⁴⁾.

⁶⁾ H. Freundlich u. Mitarbeiter loc. cit. S. 163.

⁷⁾ G. v. Elissaff, Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 385 (1912); H. R. Kruyt, Koll.-Zeitschr. 22, 81 (1918).

⁸⁾ H. H. Paine, Kolloidchem. Beih. 4, 24 (1912); Miyazawa, Journ. chem. Soc. Tokyo 33, 1179, 1210 (1912); N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 97 (1913); J. A. Gann, loc. cit. S. 163.

Nun der Fortschritt durch die erwähnten Arbeiten von R. Zsigmondy und M. v. Smoluchowski. Zsigmondy fand, daß mit wachsender Elektrolytkonzentration die Ko.G. nicht dauernd weiter wächst, sondern sie erreicht einen bestimmten Grenzwert, der von der Natur und der Konzentration des Elektrolyten unabhängig ist. Und für diese Geschwindigkeit der „raschen Koagulation“ wies v. Smoluchowski nach, daß sie sich durchaus molekularkinetisch deuten ließ: er nimmt, einem Gedanken R. Zsigmondy's folgend, an, daß die entladenen Teilchen sich anziehen und zusammentreten, sobald je zwei oder mehr in die Wirkungssphäre ihrer gegenseitigen Anziehungskraft gelangen; berechnet man die Zahl dieser unelastischen Zusammenstöße, so erhält man den richtigen Wert für die Geschwindigkeit der „raschen Koagulation“. Nach den bisherigen Versuchen reicht die Anziehungssphäre wenig über den doppelten Teilchenradius hinaus.

Offenbar ist demnach Gleichung 1 im Kerne unrichtig, denn sie läßt kein Konzentrationsgebiet voraussehen, in dem die Ko.G. von der Elektrolytkonzentration unabhängig ist. Ob auch, wie M. v. Smoluchowski glaubt, der autokatalytische Verlauf der „nicht raschen Koagulation“ im Grunde der Koagulation nicht eigentümlich ist, sondern von Nebenumständen herrührt, soll später noch erörtert werden und vorerst dahingestellt bleiben. Die rasche Koagulation geht unweit des sog. isoelektrischen Punktes vor sich, in dem die Ladung null ist, bzw. in einem Konzentrationsgebiet in dessen Nähe, in dem die Ladung kleiner ist als ein bestimmter Mindestwert. Die nicht rasche Koagulation vollzieht sich in einem Gebiete kleinerer Konzentrationen und damit größerer Ladungen, die gleichfalls unterhalb eines anderen Mindestwertes⁹⁾ bleiben müssen. M. v. Smoluchowski erklärt die Abnahme der Ko.G. mit sinkender Elektrolytkonzentration damit, daß „im Falle unvollständiger Entladung der Doppelschicht die Anziehungskräfte der Wirkungssphäre so weit abgeschwächt seien, daß von den unmittelbaren Zusammenstößen nur ein gewisser — von der Elektrolytkonzentration abhängiger — Bruchteil eine sofortige Verbindung derselben bewirkt“.

Ich glaube nun, daß man bei einer etwas abgeänderten Anschauungsweise das auffallende Ansteigen der Ko.G. mit wachsender Elektrolytkonzentration gut verständlich machen kann,

⁹⁾ Wenn von „kritischem Mindestwert der Ladung“ die Rede ist, so ist im allgemeinen dieser gemeint.

die bei M. v. Smoluchowski keine Erklärung findet. Er nimmt an, daß die Anziehungskraft in der Wirkungssphäre durch die Ladung verringert wird. Man kann nun vielleicht an dessen Stelle annehmen, daß die Anziehungskraft selbst unverändert bleibt, daß aber infolge der Abstoßung zwischen den Teilchen bei größerer Ladung die Zusammenstöße nicht alle unelastisch sind, sondern nur ein Bruchteil derselben, bei denen der Zusammenstoß mit einer genügenden Wucht erfolgt ist. Nimmt man zunächst an, daß die Teilchen des Sols sich bloß nach ihrer Geschwindigkeit, nicht nach ihrer Masse unterscheiden, so wird für die Beziehung zwischen der Zahl der Teilchen und ihrer Geschwindigkeit die Maxwell'sche Verteilungsfunktion gelten. Je größer nun die Abstoßung zwischen den Kolloidteilchen, um so größer die kritische Geschwindigkeit, die gerade genügt, daß der Zusammenstoß unelastisch wird und zur Koagulation führt. Entsprechend kleiner ist also auch die Zahl der Teilchen, die diese kritische, bzw. eine größere Geschwindigkeit besitzen. Die Ko.G. ist aber dieser Zahl proportional.

Fig. 1

Dies läßt sich gut im Bilde anschaulich machen. In Fig. 1 sind in bekannter Weise die Geschwindigkeiten v der Kolloidteilchen als Abszissen aufgetragen, als Ordinaten die relativen Wahrscheinlichkeiten W , daß ein Teilchen eine Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ besitzt; es ist also

$$W = K v^2 e^{-v^2}$$

Für die Zahl der Teilchen, die eine Geschwindigkeit in dem Bereich von v bis $v + dv$ haben, gilt die Gleichung

$$dn = n_1 v^2 e^{-v^2} dv$$

Die Fläche zwischen zwei Ordinaten der Fig. 1 ist also der Zahl der Teilchen proportional, deren Geschwindigkeit zwischen den zugehörigen Abszissen liegt.

Bei der Ladung null, im isoelektrischen Punkt, werden alle Teilchen, auch die langsamsten — der gesamten von der Kurve umschlossenen Fläche der Fig. 1 entsprechend — unelastisch zusammenstoßen, da keine Abstoßung vorhanden ist. Auch bei kleinen Ladungen wird letztere noch so gering sein, daß wohl bloß die Teilchen als unwirksam wegfallen, deren Geschwindigkeit etwa kleiner ist als v_k . Ihrer geringen Zahl gemäß wird dieser Wegfall für die Ko.G. so gut wie ohne Einfluß sein. Dieser Umstand erklärt wohl, weshalb eine rasche Koagulation nicht bloß im isoelektrischen Punkt statt hat, sondern schon in einem Gebiet von Konzentrationen, in dem die Ladung unterhalb eines gewissen Mindestwertes bleibt. Ein starker Abfall der Ko.G. tritt erst ein, wenn die Ladung so groß geworden ist, daß die mittlere Geschwindigkeit nicht mehr genügt, um die Abstoßung zu überwinden. Die kritische Geschwindigkeit hat dann etwa den Wert v_k , und nur die Teilchen Σn im schraffierten Teil kommen für die Ko.G. in Betracht. Man sieht, wie mit wachsender Ladung und wachsender kritischer Geschwindigkeit die Zahl der noch wirksamen Teilchen ungeheuer stark abnimmt und damit auch die Ko.G.

Fig. 2

Noch deutlicher wird dies, wenn man die Werte von Σn den v_k -Werten zuordnet (siehe Fig. 2). Man erhält so eine „Spitzbogenkurve“, wie sie in der Vererbungslehre eine Rolle spielt. Die Konstanz des Σn bei kleinem v_k , der starke Abfall bei größerem entspricht jetzt unmittelbar dem Verhalten der Ko.G.

Man hat also die nachfolgenden Beziehungen in Ansatz zu bringen:

1. Die Konstante der Ko.G. k ist der Zahl der wirksamen Teilchen Σn proportional.

2. Σn hängt nach der „Spitzbogenkurve“ von der kritischen Geschwindigkeit v_k ab.
3. v_k wächst mit der Ladung der Teilchen ϵ .
4. ϵ hängt von der Elektrolytkonzentration in der Lösung c ab.

Zu 4 ist zu bemerken, daß der Zusammenhang zwischen der Ladung eines Kolloidteilchens und der Elektrolytkonzentration der Lösung — und zwar handelt es sich natürlich stets um die im Adsorptionsgleichgewicht stehende Konzentration — recht verwickelt und wenig geklärt ist. F. Powis¹⁰⁾ hat vor allem die Ladung bzw. das Potential¹¹⁾ suspendierter Öltröpfchen mit Hilfe der Kataphorese in seiner Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration gemessen, und seine Ergebnisse werden durch die Untersuchung H. R. Kruyt's¹²⁾ über den Einfluß der Elektro-

Fig. 3

lyte auf Strömungspotentiale in Glaskapillaren durchaus bestätigt. Kruyt zeigt weiter, daß auch die Messungen von G. v. Elissaffoff¹³⁾ über die Abhängigkeit der Elektroendosmose von der Elektrolytkonzentration mit diesen Erfahrungen in Einklang stehen. Nach diesen Untersuchungen läßt sich die Abhängigkeit des ϵ von der Elektrolytkonzentration c durch eine Kurve der Fig. 3 darstellen¹⁴⁾. Die ersten kleinen Elektrolytmengen bedingen eine geringe Auf-

¹⁰⁾ F. Powis, loc. cit. S. 163; außerdem auch Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 91 u. 186 (1915).

¹¹⁾ Die Ladung eines Kolloidteilchens ϵ und sein Potential E gegen die umgebende Lösung sind einander proportional. Betrachtet man die Doppelschicht eines kugelförmigen Teilchens, so hat man

$$E = \frac{\epsilon (R_2 - R_1)}{D \cdot R_1 \cdot R_2}$$

Hier sind R_1 und R_2 die Radien der inneren und äußeren Belegung der Doppelschicht, D die Dielektrizitätskonstante.

¹²⁾ H. R. Kruyt, loc. cit. S. 164.

¹³⁾ G. v. Elissaffoff, loc. cit. S. 164.

¹⁴⁾ Sie sind den Messungen H. R. Kruyt's entnommen und stellen die Abhängigkeit der Ladung von der Elektrolytkonzentration für KCl , $BaCl_2$ und $AlCl_3$ bei Strömungspotentialen in Glaskapillaren dar.

ladung der Teilchen, erst dann folgt bei größeren Konzentrationen die Entladung, die entweder bei den schwach adsorbierbaren und koagulierenden Ionen allmählich dem Nullwert des Potentials näher führt, oder aber bei den stark adsorbierbaren und koagulierenden Ionen nach dem Durchschreiten des Nullwertes eine Aufladung im entgegengesetzten Sinne bewirkt; vielfach kommt weiter ein Minimum zu Stande, und die Ladung strebt dann von neuem dem Nullwert zu (siehe Kurve 3 in Fig. 3). Wie dieser verwickelte Verlauf zu erklären ist, steht noch dahin; wahrscheinlich handelt es sich um eine Wechselwirkung zwischen der eigentlichen Adsorption, der Oberflächenverdichtung also, und elektrischen Einflüssen.

Für die hier vorliegenden Fragen ist nur das Stück BC dieser Kurven von Belang, das Gebiet der Entladung, das sich bis in die Nähe des isoelektrischen Punktes erstreckt. Es läßt sich genügend durch eine Gleichung

$$\epsilon = n_2 \ln \frac{\gamma}{c} \quad (2)$$

ausdrücken. γ ist eine Konstante, die man von Elektrolyt zu Elektrolyt verschieden wählen muß; es ist ja die Konzentration, bei der die Ladung der Teilchen null wird. Bei den bisher untersuchten Fällen von Ko.G. hat man sich in einem Konzentrationsgebiet vor dem isoelektrischen Punkt bewegt; demgemäß ist stets $\gamma > c$. Mir scheint es wahrscheinlich, daß man n_2 für Elektrolyte mit Ionen gleicher Wertigkeit nicht zu verschieden nehmen darf, wenn auch, soweit ich sehe, nicht ausgeschlossen ist, daß in n_2 charakteristische Faktoren eingehen, wie in die Gleichung für die Diffusionspotentiale die Beweglichkeiten der Ionen. Eine logarithmische Abhängigkeit der Ladung von der Elektrolytkonzentration einzuführen, ist ja nur berechtigt, nach allem, was man von der Abhängigkeit des Potentials — und der in unserem Fall diesem proportionalen Ladung — von der Konzentration weiß. Daß dieser Ansatz bloß vorläufig gemacht wird, um weiter rechnen zu können, braucht kaum betont zu werden.

Die kritische Geschwindigkeit v_k wird man der Ladung zunächst proportional setzen. Betrachtet man die Kolloidteilchen als geladene Punkte, so gilt ja als Bedingung für v_k

$$\frac{m v_k^2}{2} \geq \frac{\epsilon^2}{r} \quad (3)$$

hier ist m die Masse der Teilchen, r der mittlere Abstand, der für die Abstoßung in Frage kommt. Auch dies ist natürlich nur eine angenäherte Betrachtungsweise, und man muß

mit der Möglichkeit rechnen, daß die Ladungen auf der Oberfläche der Kolloidteilchen unter Umständen nicht gleichmäßig verteilt sind, und daß es z. B. etwas ausmacht, ob beim Zusammenstoß zweier Teilchen die Ladungen sich genau gegenüber liegen oder nicht. Die Gestalt der Teilchen kommt gleichfalls in Betracht; bei den später berücksichtigten Solen wird man aber wohl mit kugelförmigen Teilchen rechnen dürfen. Wir setzen also angenähert

$$v_k \geq x_3 \epsilon \quad (3a)$$

wo x_3 ein Proportionalitätsfaktor ist.

Die Geschwindigkeit der Teilchen v ist mit der Zahl der Teilchen dn , deren Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ liegt, durch die oben erwähnte Gleichung

$$dn = x_1 v^2 e^{-v^2} dv \quad (4)$$

verknüpft. Um nun sämtliche Teilchen zu erhalten, deren Geschwindigkeit gleich oder größer ist als v_k , muß man die rechte Seite von 4 von v_k bis ∞ integrieren. Man erhält

$$\Sigma n = \int_{v_k}^{\infty} x_1 v^2 e^{-v^2} dv = x_4 \left[v_k e^{-v_k^2} + \frac{1}{2} \sqrt{\pi} - \int_0^{v_k} e^{-v^2} dv \right] \quad (5)$$

Das Integral
$$I = \int_0^{v_k} e^{-v^2} dv$$

läßt sich nicht weiter auswerten; man findet Zahlenwerte dafür in verschiedenen Tabellenwerken¹⁵⁾.

Die Konstante der Ko.G. k wird man der Σn proportional setzen

$$k = x_5 \Sigma n \quad (6)$$

Man kann ja gewissermaßen annehmen, daß im Gebiet der nicht raschen Koagulation die Zahl der in jedem Augenblick koagulierbaren Teilchen, also ihre Konzentration, geringer ist als die Gesamtzahl. Die Ko.G.-Konstante, als reziproker Wert der Koagulationszeit für gleichen Umsatz, ist der Konzentration, also der Σn , proportional, da ja nach M. v. Smoluchowski die Ko.G. weitgehend das Gepräge einer Reaktion zweiter Ordnung hat und bei dieser die genannte Proportionalität zur Konzentration vorhanden ist.

Setzt man die Werte von 2, 3a und 5 in 6 ein und vereinigt die zusammentretenden Konstanten zu zwei neuen Konstanten λ_1 und λ_2 , so ergibt sich

$$k = \lambda_2 \left[\lambda_1 \ln \frac{\gamma}{c} e^{-(\lambda_1 \ln \frac{\gamma}{c})^2} + \frac{1}{2} \sqrt{\pi} - \int_0^{\lambda_1 \ln \frac{\gamma}{c}} e^{-v^2} dv \right] \quad (7)$$

¹⁵⁾ Benutzt wurden E. Jahnke und F. Emde, Funktione Tafeln (B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1909).

Bequemer ist es mit der Gleichung

$$k = \lambda_2 \left[v_k e^{-v_k^2} + \frac{1}{2} \sqrt{\pi} - \int_0^{v_k} e^{-v^2} dv \right] \quad (7a)$$

zu rechnen. Es ist

$$\lambda_1 = x_2 \cdot x_3 \text{ und } \lambda_2 = x_4 \cdot x_5.$$

Da x_3 ebenso wie x_2 nicht von der Natur des Elektrolyten abhängt, so gilt dies auch von λ_1 .

Was nun die Prüfung der Formel anbetrifft, so sieht man zunächst, daß für den Grenzfall v_k gleich null, also für Werte von c gleich γ , das erste und dritte Glied der Klammer null werden, folglich

$$k_0 = \frac{1}{2} \lambda_2 \sqrt{\pi} = \text{konst.} \quad (8)$$

Wir haben die konstante Geschwindigkeit der raschen Koagulation.

Für unendlich große Werte von v_k und unendlich kleine von c wird das erste Glied der Klammer gleichfalls null, für das dritte gilt

$$\int_0^{\infty} e^{-v^2} dv = \frac{1}{2} \sqrt{\pi};$$

es wird also die Klammer und damit auch k gleich null. Bei kleinen Elektrolytkonzentrationen sind die Sole unbegrenzt beständig.

Dazwischen liegt das Gebiet der nicht raschen Koagulation mit dem starken Anstieg der Ko.G. mit wachsender Elektrolytkonzentration. Die in diesem Gebiet ausgeführten Messungen lassen viel zu wünschen übrig. Bei dem von H. H. Paine¹⁶⁾ benutzten Kupfersol (richtiger Kupferoxydsol) hat man es mit einem ziemlich empfindlichen, unbeständigen Sol zu tun, und das Meßverfahren ist an sich nicht gerade genau; allerdings ist es tatsächlich die Ko.G., die er mißt, wenn man von der Störung absieht, die das Rühren bewirkt. Das von Miyazawa¹⁶⁾, N. Ishizaka¹⁶⁾, J. A. Gann¹⁶⁾ verwandte $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol ist sehr viel beständiger, und die von ihnen verfolgte Zähigkeitszunahme bei der Koagulation ist weit zuverlässiger zu bestimmen. Aber es steht nicht fest, wie weit man wirklich mit der Geschwindigkeit der Zähigkeitszunahme die Ko.G. mißt. Bei stark koagulierenden Anionen ist der Parallelismus zwischen beiden Erscheinungen sicher recht unvollkommen, und man kann nur für die schwach koagulierenden anorganischen Anionen annehmen, daß der Zähigkeitszunahme ein proportionaler Betrag koagulierter Teilchen entspricht. Dafür läßt sich anführen, daß die Ko.G.-Kuryen für verschiedene Konzentrationen eines Elektrolyten

¹⁶⁾ H. H. Paine, Miyazawa, N. Ishizaka u. J. A. Gann, loc. cit. S. 164.

bei gleichem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt des Sols einander affin sind, wie es die Theorie M. v. Smoluchowski's fordert; d. h. die Abszissen, also Zeiten, der Kurve für die Elektrolytkonzentration 1 lassen sich durch Multiplikation mit einer bestimmten Zahl in die Abszissen der Kurve für die Elektrolytkonzentration 2 umwandeln. Der reziproke Wert dieser Zahl, der Faktor der Ko.G. V kann ohne weiteres als Maß für die Ko.G. genommen werden, wobei man ihn für die Kurve mit der kleinsten Elektrolytkonzentration gleich 1 setzt. Man kann mit Hilfe von V die Abhängigkeit der Ko.G. von der Elektrolytkonzentration angeben auch dann, wenn man den gesamten zeitlichen Verlauf der Koagulation nicht durch eine Gleichung hat ausdrücken können. Hat man dagegen eine Geschwindigkeitsgleichung aufgestellt, so kann man die Geschwindigkeitskonstante k als Maß für die Ko.G. verwenden. k ist, als reziproke Zeit für einen bestimmten Umsatz, dem V proportional, vorausgesetzt, daß die Zeit in der ersten Potenz in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, was für die in den nachfolgenden Tabellen berücksichtigten Fälle zutrifft. k und V lassen sich also ohne Unterschied verwenden¹⁷⁾.

In den nachfolgenden Tabellen finden sich demgemäß sowohl Werte von k wie von V. Es wurden wesentlich Messungen mit schwach koagulierenden anorganischen Elektrolyten gewählt.

Tabelle I.

KCl; $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol (J. A. Gann¹⁸⁾). $\gamma = 200$; $\lambda_1 = 1,737$; $\lambda_2 = 0,07714$.

c (Millimol i. L.)	k (beobachtet)	k (berechnet)
60	0,0023	0,0022
70	0,0049	0,0057
80	0,011	0,011
100	0,031	0,028

Tabelle II.

K-Benzoesat; $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol (J. A. Gann¹⁸⁾). $\gamma = 52,97$; $\lambda_1 = 1,737$; $\lambda_2 = 1,333$.

c (Millimol i. L.)	k (beobachtet)	k (berechnet)
9,634	0,00075	0,00062
11,63	0,0036	0,0037
12,63	0,0067	0,0070
13,62	0,012	0,013
14,62	0,024	0,022

¹⁷⁾ Siehe H. H. Paine u. N. Ishizaka, loc. cit. 164.¹⁸⁾ J. A. Gann, Tabelle 53, S. 122 der auf S. 163 erwähnten Abhandlung.¹⁹⁾ J. A. Gann, Tabelle 54, S. 122.

Tabelle III.

 NH_4Cl ; $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol (N. Ishizaka²⁰⁾). $\gamma = 100$; $\lambda_1 = 1,737$; $\lambda_2 = 17,83$.

c (Millimol i. L.)	V (beobachtet)	V (berechnet)
38,0	1	0,94
41,7	2,5	3,2
45,5	5	4,6
55,6	9	8,8

Tabelle IV.

NaCl; Kupfersol (H. H. Paine²¹⁾). $\gamma = 7,586$; $\lambda_1 = 1,737$; $\lambda_2 = 71,84$.

c (Millimol i. L.)	V (beobachtet)	V (berechnet)
2,012	1	0,9
2,263	2,28	2,0
2,515	3,5	3,9
2,767	6,2	6,7
3,269	11,9	15
3,772	26	26
4,275	41,1	37

Die Reihe mit Kaliumbenzoat wurde hinzugefügt, um doch noch einen etwas andersartigen Elektrolyten mit stark adsorbierbarem und koagulierendem Anion zu berücksichtigen; das affine Verhalten der Kurven ist bei diesem Salz ausreichend erfüllt. Die Konstanten γ und λ_1 wurden durch Probieren gefunden.

Es läßt sich also wohl sagen, daß die Art des Anstieges der Ko.G. mit der Elektrolytkonzentration durch wahrscheinliche Werte der Konstanten wiedergegeben werden kann; es ist zu bedenken, daß die Werte von k und V meist bloß auf 10—20 Proz. sicher bestimmt sind.

Mit wachsendem c nähert sich das k noch in einigem Abstand von γ stark dem k_0 . Für den Fall der Tabelle I z. B. wird für $c = 186,2$ Millimol $k = 0,06827$, für $c = 190,5$ $k = 0,06834$; da $k_0 = 0,06837$, so unterscheiden sie sich von ihm nur um $1\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{1}{2}$ pro Tausend. Für $c = 178$ ist k bereits auf 0,06349, also um 7 Proz., für $c = 170$ auf 0,05718, also um 16,5 Proz., gesunken.

Mit sinkendem c nähert man sich rasch sehr kleinen Ko.G. Wählt man wieder den Fall der Tabelle I als Beispiel, so wird für $c = 30$ Millimol $k = 5 \cdot 10^{-6}$, für $c = 20$ Millimol $k = 3 \cdot 10^{-6}$. Nun wurde für 60 Millimol — $k = 0,0023$ — der halbe Umsatz — d. h. die Hälfte der gesamten Zähigkeitszunahme — in 2 Stunden durchgemessen; demgemäß für $c = 30$ in 40 Tagen,

²⁰⁾ N. Ishizaka, Tabelle 29, S. 117 der auf S. 164 erwähnten Abhandlung.²¹⁾ H. H. Paine, Tabelle 2, IV, S. 43 der auf S. 164 erwähnten Abhandlung.

für $c = 20$ in 15 Jahren. J. A. Gann konnte bei 10 Millimol KCl in mehreren Tagen keine Veränderung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sols beobachten. In der Größenordnung gut stimmt auch folgende Erfahrung²²⁾: As_2S_3 -Sol hat für KCl einen „Fällungswert“ von etwa 70 Millimol, d. h. in etwa 2 Stunden — eigentlich wohl nach der Art der Versuchsausführung in einer viel kürzeren Zeit — wird es in einer Lösung von 70 Millimol KCl völlig koaguliert. Bei einer KCl-Konzentration von etwa 4 Millimol wird im Laufe von 11 Monaten eine fast völlige Koagulation erreicht, bei einer von 1 Millimol ist im Laufe von 11 Monaten so gut wie keine Koagulation zu bemerken. Der ungeheure Anstieg der Konzentrationsabhängigkeit bedingt eben das Auftreten eines „Schwellenwertes“.

Uebrigens ersieht man aus der Gleichung 8, daß man die Konstante der raschen Koagulation k_0 aus Messungen der nicht raschen Koagulation berechnen kann; aus letzteren ergibt sich ja nach Gleichung 7 die Konstante λ_2 .

Die bisher der Einfachheit wegen gemachte Einschränkung, daß die Kolloidteilchen gleiche Masse haben sollten, ist nicht notwendig. Hat man ein polydisperses Sol, d. h. eins mit Teilchen von verschiedener Masse, so werden sich die Teilchen nun bezüglich ihrer Bewegungsenergie nach der Maxwell'schen Funktion verteilen lassen, und die Zahl der Teilchen, die eine bestimmte kritische Bewegungsenergie haben, oder eine noch größere, werden für die Ko.G. im Gebiet der nicht raschen Koagulation maßgebend sein. Und diese kritische Bewegungsenergie läßt sich zur Ladung und zur Masse in Beziehung setzen gemäß der Gleichung 3.

Soweit ich sehe, führen andere Anschauungen gleichfalls zu einem ähnlichen Zusammenhang zwischen Ko.G. und Elektrolytkonzentration, z. B. die von R. Zsigmondy²³⁾ ange deutete. Wenn ich recht verstehe, nimmt er zur Erklärung der nicht raschen Koagulation wenigstens in der Nähe des Schwellenwertes an, daß die Ladung der Teilchen nicht streng konstant bleibt, sondern Schwankungen unterliegt, so daß auch Teilchen vorkommen, deren Ladungen unterhalb des kritischen Mindestwertes liegen und daher zu unelastischen Zusammenstößen führen. Die Zahl solcher Teilchen wird um so kleiner sein, je größer der Abstand der

mittleren Ladung von der kritischen. Die Fehlerkurve wird wohl für die Abhängigkeit der Häufigkeit solcher Teilchen von diesem Ladungsabstand und damit von der mittleren Ladung gelten, und die Ladung hängt wie bisher von der Konzentration ab. —

Wie oben erwähnt, neigt v. Smoluchowski der Meinung zu, daß der vielfach beschriebene autokatalytische Verlauf der nicht raschen Koagulation durch Nebenumstände verursacht sei. Er zieht zwei in Betracht. Einmal die Tatsache, daß Rühren das Zusammenballen der Teilchen stark begünstigt, sobald sie eine gewisse Größe erreicht haben, während kleinere Teilchen wenig oder gar nicht davon beeinflusst werden. Diesen Umstand berücksichtigt er bei der von Paine²⁴⁾ untersuchten Koagulation des Kupfersols. Ihm ist wohl z. T. auch zuzuschreiben, daß für den Augenschein die Koagulation vieler Sole so durchaus autokatalytisch verläuft. Wenn man z. B. ein As_2S_3 -Sol mit einem stark koagulierenden Elektrolyten (etwa einem Salz mit dreiwertigem Kation) in so kleiner Konzentration versetzt, daß der Schwellenwert nicht allzuviel überschritten wird, und rührt um, so bleibt das Sol eine Zeit lang anscheinend völlig klar, um sich auf einmal plötzlich milchig zu trüben und die Flocken fallen zu lassen. Offenbar bedingt das Rühren hierbei eine schnelle Koagulation der Flocken, sobald sie eine gewisse Größe erreicht haben.

Etwas anders liegt es beim $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol²⁵⁾. Dies ist weit hydrophiler als das eben genannte Kupfersol und wird bei der Koagulation sehr zäh, schließlich oft gelartig. Hier ist der autokatalytische Verlauf vielleicht der Zähigkeitszunahme zuzuschreiben, die der Koagulationszunahme nicht notwendig parallel geht. Das Autokatalytische kann z. B. dadurch zu Stande kommen, daß die koagulierten Teilchen zunehmend mehr Wasser in einen starren Verband aufnehmen, dadurch die Zähigkeit steigern, und daß diese Wirkung erst deutlich zu Tage tritt, wenn die Koagulation einen bestimmten Betrag erreicht hat.

Nun spricht aber doch viel dafür, daß der autokatalytische Verlauf der nicht raschen Koagulation eigentümlich ist. Man beobachtet nämlich häufig, daß, auch wenn nicht gerührt wird, eine kolloide Lösung bei der Koagulation erst längere Zeit klar bleibt und sich dann sehr plötz-

²²⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 144 (1903).

²³⁾ R. Zsigmondy, Nachr. d. Königl. Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen 1917, 16.

²⁴⁾ H. H. Paine, loc. cit. S. 164.

²⁵⁾ Versuche von N. Ishizaka u. J. A. Gann loc. cit. S. 164.

lich trübt und ausflockt²⁶⁾. Dann sei an die von Goodwin²⁷⁾ und C. L. Wagner²⁸⁾ verfolgte langsame Hydrolyse des Eisenchlorids in wässriger Lösung erinnert. Diese wird damit erklärt, daß die Hydrolyse selbst rasch erfolgt, daß aber die erst abgeschiedenen, sehr kleinen kolloiden $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Teilchen sich langsam in gröbere umwandeln, die aber immer noch ultramikroskopisch sind. Der Verlauf des Vorganges wurde mit Hilfe der Leitfähigkeit gemessen, indem die zunächst sehr reichlich von den Teilchen adsorbierte HCl beim Größerwerden an die Lösung abgegeben wird. Dieser Verlauf ist nun ausgesprochen autokatalytisch. Da die Teilchen weit unterhalb der Größe bleiben, daß das Rühren eine Rolle spielen könnte, da ferner nicht einzusehen ist, wie in diesem Falle durch das Meßverfahren das Autokatalytische vorgetäuscht werden kann, möchte man es hier durchaus der Koagulation selbst zuschreiben.

Dies ist nun auch wahrscheinlich, falls die hier vertretene Erklärung des Elektrolyteinflusses bei der langsamen Koagulation richtig ist. Die Möglichkeit, daß Teilchen, die bereits aus zwei oder dreien bestehen, noch nicht erheblich an Geschwindigkeit verloren haben, also bei ihrer größeren Masse eine größere lebendige Kraft haben und daher zu unelastischen Zusammenstößen Veranlassung geben, scheint recht groß zu sein. Die Beobachtung von G. Wiegner²⁹⁾ u. a., daß sich tatsächlich kleinere Teilchen bei der Koagulation lieber an größere anlagern, fällt bestätigend ins Gewicht. Bei der raschen Koagulation ist von dieser Autokatalyse nichts zu bemerken, weil eben alle Zusammenstöße unelastisch sind.

Uebrigens läßt auch M. v. Smoluchowski³⁰⁾ die Möglichkeit offen, daß bei der nicht raschen Koagulation ein autokatalytischer Verlauf statt hat. —

Die hier entwickelte Anschauung kann man auch auf eine andere Erscheinung übertragen, die bei offenbar großer Ähnlichkeit mit der Koagulation zunächst schwer mit ihr in Einklang zu bringen war. Es ist das der sog. Adsorptionsrückgang³¹⁾ und sein eigen-

tümlicher zeitlicher Verlauf. Die koagulierten Teilchen eines Sols, die sich völlig zu Boden gesetzt haben, befinden sich bei vielen Solen, z. B. denen der Sulfide und Hydroxyde, noch nicht in einem Gleichgewichtszustand. Es sind zunächst ganz lockere Flocken, in denen die einzelnen Kolloidteilchen oft so wenig fest verbunden sind, daß man sie durch bloßes Auswaschen wieder zu einem Sole peptisieren kann. Ueberläßt man die Flocken in der Flüssigkeit sich selbst, so werden sie im Laufe der Zeit viel größer, dichter, ja nehmen schließlich häufig ein kristallinisches Gepräge an. Die Abnahme an Oberfläche und Adsorptionsvermögen ist dabei unter Umständen so stark, daß der koagulierende Elektrolyt, der von den Teilchen adsorbiert worden war, im Laufe dieses Vergrößerungsvorganges wieder an die Lösung zurückgegeben wird; es tritt ein Adsorptionsrückgang ein. Dieser Vorgang verläuft gleichfalls autokatalytisch und seine Geschwindigkeit steigt — ebenso wie die Ko.G. — ganz außerordentlich stark mit der Konzentration des koagulierenden Elektrolyten an, so daß man auch hier die Gleichung 1 hat anwenden können.

Diese Erscheinung läßt sich jetzt sehr wohl folgendermaßen deuten: es handelt sich in der Tat um nichts anderes, als um die Fortsetzung der Koagulation. Damit die ursprünglichen Teilchen aneinander haften, genügt es, daß die Ladung derselben unterhalb eines Mindestwertes bleibt, eine völlige Entladung ist nicht erforderlich. Ebenso ist es nicht nötig, wie R. Zsigmondy³²⁾ sehr mit Recht hervorhebt, daß die Teilchen sich unmittelbar berühren. Die Anziehungskraft könnte sehr wohl soweit reichen, daß äußerst dünne Flüssigkeitshäutchen noch bestehen bleiben, weniger bei den Flocken von Metallsolen, wohl aber bei solchen der Sulfide, Hydroxyde u. a. m. Es entstehen unter diesen Umständen schon hinreichend große und schwere Flocken, daß sie sich unter dem Einfluß der Schwere absetzen. Aber die noch vorhandenen Ladungen und Flüssigkeitshäute sind nicht ohne Bedeutung für das weitere Vergrößern der Teilchen, für das Verschmelzen der Einzelteilchen zu größeren, nicht mehr peptisierbaren Flocken. Im lockeren Verband der frisch gebildeten Flocken werden die Einzelteilchen noch immer schwingende Molekularbewegungen ausführen. Auch jetzt wird die noch vorhandene Ladung eine Abstoßung bedingen, die um so größer ist je größer die Ladung. Und nur die Teilchen, die

²⁶⁾ Z. B. die Versuche von A. Lottermoser an Wolframsäuresolen, Koll.-Zeitschr. 15, 145 (1914).

²⁷⁾ Goodwin, Zeitschr. f. physik. Chem. 21, 1 (1896); Physik. Rev. 11, 193 (1900).

²⁸⁾ C. L. Wagner, Wien. Monatsh. 34, 95 (1913).

²⁹⁾ G. Wiegner, Koll.-Zeitschr. 8, 227 (1911).

³⁰⁾ M. v. Smoluchowski, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 153 (1917).

³¹⁾ H. Freundlich u. H. Schucht, Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 660 (1913); H. Freundlich u. E. Hase, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 415 (1915).

³²⁾ R. Zsigmondy, Nachr. d. Königl. Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen 1917, 33.

bei ihren Schwingungen mit einer gewissen kritischen Wucht zusammenstoßen, werden sich unmitttelbar berühren, inniger vereinigen und verschmelzen. Die Geschwindigkeit der Vergrößerung und damit des Adsorptionsrückganges wird der Zahl dieser genügend bewegten Teilchen proportional sein, und man hat wiederum die starke Zunahme der Geschwindigkeit mit der wachsenden Zahl dieser Teilchen bei abnehmender Ladung.

Man hat also hier beim Adsorptionsrückgang die gleiche Gedankenkette wie bei der Koagulation: die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges ist proportional der Zahl der wirksamen Einzelteilchen in dem Verband der abgesetzten Flocken; diese Zahl hängt gemäß der Fehlerkurve von der kritischen Bewegungsenergie der Teilchen ab; die kritische Bewegungsenergie muß um so größer sein, je größer die Ladung der Teilchen ist; die Ladung hängt, wie bei der Koagulation, von der Konzentration des koagulierenden Elektrolyten ab.

Gut im Einklang mit dieser Auffassung ist noch folgende Tatsache: nur die Flocken eines Sols, die mit schwach koagulierenden Ionen ausgeflockt worden sind, lassen sich glatt und leicht durch Auswaschen wieder peptisieren, nicht solche, die mit stark koagulierenden Ionen ausgefällt worden sind³³⁾. Nun ist nach den Messungen von F. Powis³⁴⁾ und H. R. Kruyt³⁵⁾ bekannt, daß es bei den schwach koagulierenden Ionen überhaupt nicht gelingt bis zum Nullwert der Ladung zu gelangen; man bleibt selbst bei großen Konzentrationen — Hunderten von Millimolen — bei Ladungen, die wenig kleiner sind als die, die als Mindestladung zur raschen Koagulation erforderlich ist³⁶⁾. Bei den stark koagulierenden Ionen dagegen wird der Nullwert schon bei kleinen Konzentrationen erreicht oder durchschritten (s. Fig. 3). Man kann demgemäß annehmen, daß bei den schwach koagulierenden Ionen die Ladung der Einzelteilchen in den koagulierten Flocken verhältnismäßig hoch bleibt und daß daher die Geschwindigkeit der Vergrößerung gering ist; die Flocken bleiben daher länger peptisierbar. Bei den stark koagu-

lierenden Ionen sind die Teilchen dagegen so weitgehend entladen, daß auch die weitere Vergrößerung überaus schnell verläuft, und man den etwa anfangs vorhandenen Zustand der Peptisierbarkeit gar nicht mehr abfassen kann. Es ist ja bekannt, wie nur bei den schwach koagulierenden Ionen die Flocken zunächst locker und schwammig sind; bei den stark koagulierenden Ionen sind sie gewöhnlich von vornherein viel dichter und sandiger.

Man wird demgemäß bei den schwach koagulierenden Ionen auch nicht hoffen dürfen, in bequem meßbaren Zeiten den Adsorptionsrückgang verfolgen zu können. Da außerdem bei diesen Ionen die Veränderlichkeit der Ladung mit der Konzentration sehr klein ist, $\frac{d\epsilon}{dc}$ nahezu

null, so wird der Adsorptionsrückgang mit einer fast konstanten geringen Geschwindigkeit vor sich gehen. Gut meßbare, erhebliche Geschwindigkeiten, die sich stark mit der Konzentration des Elektrolyten ändern, werden nur auftreten, wenn die ϵ -c-Kurve ziemlich steil den isoelektrischen Punkt durchschneidet (wie in Kurve 3, Fig. 3), also bei stark koagulierenden Ionen. In der Tat gelang es bloß bei einigen Farbstoffkationen, die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges zu messen, obwohl aufmerksam nach anderen Fällen gesucht wurde³⁷⁾. Für diese Farbstoffkationen ist die starke Adsorbierbarkeit und der steile Verlauf der ϵ -c-Kurve nach elektroosmotischen Versuchen von G. v. Elissafoff³⁸⁾ bekannt.

So lassen sich alle Vergrößerungsvorgänge bei kolloiden Teilchen durchaus vom gleichen Gesichtspunkt aus betrachten: 1. der Uebergang äußerst feiner Kolloidteilchen in solche gewöhnlicher Größe — der oben erwähnte Fall der langsamen Hydrolyse des FeCl_3 —, 2. die regelrechte Koagulation kolloider Lösungen, 3. die weitere Vergrößerung koagulierter Flocken beim Adsorptionsrückgang.

Der Umstand, daß im letzten Falle das schließliche Ergebnis der Umwandlung kleine Kristalle sind — z. B. wahrscheinlich beim Adsorptionsrückgang in Schwefelsolen — legt den Gedanken nahe, den auch R. Zsigmondy³⁹⁾ äußert, daß die zwischen den Kolloidteilchen wirksamen Kräfte dieselben sind, wie die, welche die Atome im Kristall zusammenhalten. Man

³³⁾ Sven Odén, Der kolloide Schwefel (Nov. Act. Reg. Soc. Scient. Upsala Ser. IV, Vol. III, Nr. 4, 1913, 157); H. Freundlich u. E. Hase, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 455 (1915); H. Freundlich u. W. Leonhardt, Kolloidchem. Beih. 7, 183, 203 u. flg. (1915).

³⁴⁾ F. Powis, loc. cit. S. 166.

³⁵⁾ H. R. Kruyt, loc. cit. S. 164.

³⁶⁾ D. h. die Kurve nähert sich bei höheren Konzentrationen weniger rasch dem Nullpunkt, als es Gleichung 2 fordern würde.

³⁷⁾ H. Freundlich u. E. Hase, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 426 (1915).

³⁸⁾ G. v. Elissafoff, loc. cit. S. 164.

³⁹⁾ R. Zsigmondy, Nachr. d. Königl. Gesellschaft. d. Wissensch. Göttingen 1917, 35.

möchte dann allgemein die amorph-festen Stoffe als äußerst mikrokristallin auffassen, die sog. anisotrop-amorph-festen Stoffe wären feine Kristalle, deren besondere Eigenschaften besonders zu erklären wären. Andererseits ist noch immer die Möglichkeit offen, die Anziehung zwischen den Kolloidteilchen als eine Wirkung anzusehen, die der van der Waals'schen Anziehung zwischen den Molekeln der Gase und Flüssigkeiten entspricht. Gewöhnliche wie anisotrop-amorph-feste Stoffe beständen dann noch aus Molekülbauten, und beim Kristallisieren würde z. T. das Band der Atome im Molekül zugunsten des Kristallverbandes gelockert, die Atome sprängen teilweise aus den Molekülen in die Punkte des Kristallgitters ein. Eine Eigentümlichkeit des eben genannten Adsorptionsrückganges in Schwefelsolen spricht fast für die letztere Auffassung: die koagulierten Schwefelflöckchen bilden beim Vergrößern erst zähe, ziemlich gut benetzbare, größere Kugeln, die im weiteren Verlauf rasch zu mehr kristallinen, schlecht benetzbaren Flocken zerfallen, die sich z. T. an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln⁴⁰⁾. —

Die Strenge, mit der man die hier entwickelte Erklärung des Elektrolyteinflusses bei der Ko.G. und der Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges prüfen konnte, läßt noch alles zu wünschen übrig. Es müßte bei einem Sol mit möglichst gleichförmigen Teilchen sowohl die Geschwindigkeit der raschen Koagulation als auch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der nicht raschen Koagulation wie der Teilchenladung von der Elektrolytkonzentration zuverlässig gemessen werden. Dennoch schien es zweckmäßig, diese Betrachtung schon mitzuteilen, weil dieser Elektrolyteinfluß bisher völlig ohne Beispiel dastand, während er jetzt wohl ganz verständlich wird, mag sich die Auffassung im einzelnen auch noch so sehr ändern. Wird ja doch nicht bloß der überaus starke Anstieg der Ko.G. mit wachsender Elektrolytkonzentration erklärt, sondern auch das Konstantwerden der Ko.G. bei genügend großen Elektrolytkonzentrationen. —

In der bisherigen Betrachtung ist nur eine Verkleinerung der Ladung von Kolloidteilchen berücksichtigt worden, die durch Erhöhung der Elektrolytkonzentration bewirkt wird. Nun kann die Ladung auch durch sensibilisierende Nichtelektrolyte herabgesetzt werden, so daß bei Elektrolytkonzentrationen, die allein

fast keine oder nur eine langsame Koagulation veranlassen würden, bei Gegenwart dieser Nichtelektrolyte eine erhebliche Ko.G. erreicht wird⁴¹⁾. Diese Erscheinung beruht wahrscheinlich darauf, daß diese Nichtelektrolyte — stark adsorbierbare organische Stoffe wie Urethane, Thymol u. a. — an der Grenzfläche der Kolloidteilchen die Dielektrizitätskonstante des Mediums erheblich herabsetzen und dadurch die Ladung verringern. Die oben durchgeführte Theorie macht keine Voraussetzungen darüber, auf welchem Wege die Verkleinerung der Ladung bewirkt wird. Es ist eben, wenn die Ladung durch den sensibilisierenden Stoff verringert wird, eine kleinere lebendige Kraft nötig, damit ein Zusammenstoß unelastisch wird, die Zahl der wirksamen Zusammenstöße und somit auch die Ko.G. sind entsprechend größer.

Bei dem Adsorptionsrückgang wird man gleichfalls eine Sensibilisierung erwarten dürfen, nachgewiesen wurde sie bisher noch nicht.

Wenn durch andere Kolloide eine Steigerung oder Verringerung der Ko.G. — Sensibilisierung oder Schutzwirkung — hervorgerufen wird, so werden sich die Verhältnisse im allgemeinen verwickelter gestalten; aber auch dann wird man unter Umständen die hier erörterten Gesichtspunkte berücksichtigen müssen. —

Auch an dieser Stelle sei darauf hingewiesen, wie wichtig ein Vorgang mit einem derart großen Konzentrationskoeffizienten, wie es die nicht rasche Koagulation in ihrer Elektrolytabhängigkeit ist, wie wichtig ein derartiger Vorgang für die Lebenserscheinungen sein kann. Bei diesen wird die Bedeutung von Koagulationen immer mehr anerkannt, so z. B. bei allen möglichen Häutchenbildungen, demgemäß bei der Zellteilung, der Befruchtung u. a. m. Nun genügt unter Umständen im Gebiet der nicht raschen Koagulation eine Zunahme der Elektrolytkonzentration von nur 15 Proz., um die Ko.G. zu verdoppeln, eine solche von 50 Proz., um sie zu verdreißigfachen. Man sieht: Änderungen des Elektrolytgehaltes einer Zelle, die sich unserer analytischen Genauigkeit fast entziehen, und die sich in anderer Hinsicht kaum geltend machen, können derartige Koagulationsvorgänge sehr beschleunigen; so eben auch die kleinen Stoffmengen, die mit dem Samen ins Ei gelangen, oder die geringen Verschiebungen des Elektrolytgehaltes im Innern des Eies bei der Loeb'schen künstlichen Befruchtung. Es ist natürlich nicht notwendig, daß es sich allein

⁴⁰⁾ H. Freundlich u. E. Hase, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 430 (1915).

⁴¹⁾ H. Freundlich u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. 81, 87 (1917).

um eine Aenderung der Elektrolytkonzentration handelt; es kann auch sehr wohl ein Fremdstoff zugeführt werden, der sensibilisierend wirkt, also bei der gleichen Elektrolytkonzentration eine starke Erhöhung der Ko.G. bedingt.

Stark, wenn auch weniger unmittelbar ist der Einfluß der Ko.G. bei den Liesegang'schen Schichtungen. Da es sich hierbei um die Abscheidung schwerlöslicher Stoffe in fester Form handelt, so kommt sowohl die Koagulation wie eine weitere Vergrößerung in Frage, bei beiden also auch die entsprechende Einwirkung von Elektrolyten und sensibilisierenden Fremdstoffen. Vielleicht ist der große Konzentrationskoeffizient der Ko.G. geradezu wesentlich für die rhythmische Form derartiger Abscheidungen. Daß diese Schichtungen bei den Färbungen der Lebewesen eine entscheidende Rolle spielen, kann als sicher gelten. Nicht weniger wird man also auch auf die Ko.G. und ihre Beeinflussung zurückgreifen müssen, wenn man einst Einzelheiten in der Pigmentierung wird erklären wollen.

Zusammenfassung.

1. Die Geschwindigkeit der nicht raschen Koagulation hydrophober Sole nimmt außerordentlich stark mit wachsender Elektrolytkonzentration zu, während bei höheren Elektrolytkonzentrationen im Gebiet der raschen Koagulation die Geschwindigkeit konstant und von der Konzentration und Natur des Elektrolyten unabhängig ist. Die rasche Koagulation hat M. v. Smoluchowski molekularkinetisch erklärt, indem er annahm, daß alle Zusammenstöße zwischen Teilchen unelastisch sind und zur Koagulation führen, bei denen die Teilchen gegenseitig in die Wirkungssphäre ihrer Anziehungskraft gelangen. Um den starken Anstieg der Koagulationsgeschwindigkeit bei der nicht raschen Koagulation zu erklären, wird folgendes angenommen: die in diesem Konzentrationsgebiet vorhandene Ladung der Teilchen bedingt eine Abstoßung; nur die Teilchen gelangen zu einer, die Koagulation bedingenden Berührung, deren Geschwindigkeit bzw. lebendige Kraft einen bestimmten kritischen Wert erreicht und übersteigt, der um so größer ist, je größer die

Ladung der Teilchen. Gemäß der Fehlerkurve nimmt die Zahl dieser Teilchen sehr stark zu, wenn diese kritische Geschwindigkeit mit sinkender Ladung abnimmt, die Elektrolytkonzentration also wächst. Die Formel, die man so für den Zusammenhang zwischen Koagulationsgeschwindigkeit und Elektrolytkonzentration ableiten kann, stimmt mit der Erfahrung überein.

2. Die unter 1 vertretene Anschauung macht es wahrscheinlich, daß der autokatalytische Verlauf für die nicht rasche Koagulation eigentümlich ist und nicht bloß, wie v. Smoluchowski vermutet, von Nebenumständen herrührt.

3. Auch die Vergrößerung koagulierter Flocken und der damit oft verbundene Adsorptionsrückgang, die bezüglich des autokatalytischen Verlaufes und der Elektrolytabhängigkeit durchaus der Koagulation gleichen, lassen sich auf Grund der unter 1 entwickelten Auffassung deuten. Die Einzelteilchen in den noch lockeren koagulierten Flocken sind nicht völlig entladen und sind ferner z. T. durch äußerst feine Flüssigkeitshäutchen getrennt. Die Ladung bedingt wiederum eine Abstoßung, die nur von Teilchen überwunden wird, die in ihren Schwingungen eine gewisse kritische lebendige Kraft erreichen. Bloß diese durchbrechen die Flüssigkeitshäutchen und gelangen zur unmittelbaren Berührung und weiteren Verschmelzung, und auf dieser beruht die Vergrößerung.

4. Bei Flocken, die mit schwach koagulierenden Ionen koaguliert worden sind, ist die Ladung größer und mit der Elektrolytkonzentration weniger veränderlich als bei Flocken, die mit stark koagulierenden Ionen ausgefällt wurden. Dies hat nach 3 zur Folge, daß sich erstere langsam vergrößern und daher durch Auswaschen unter Umständen peptisieren lassen, während dies bei den letzteren nicht der Fall ist. Auch die Tatsache, daß ein gut meßbarer Adsorptionsrückgang nur bei stark adsorbierbaren und stark koagulierenden Farbstoffkationen beobachtet wurde, steht mit dieser Theorie im Einklang.

Herrn Dr. E. Oettinger möchte ich für verschiedene Ratschläge in mathematischer Hinsicht auch an dieser Stelle danken.