

bleibt, bis das Thermometer bis 320° steigt, wo eine flüssige Schmelze entsteht, beträgt sich die glasige Masse ganz anders. Schon bei 130° ist die Substanz flüssig, und bis in die Nähe von 350° ändert sich nur ihre Viskosität.

Wird die Substanz regelmäßig erhitzt, so steigt das Thermometer ohne jeden Sprung.

Man hat bei diesem letzten Experiment dafür zu sorgen, daß keine Kristalle in die Flüssigkeit geraten, denn sonst kann Kristallisation plötzlich eintreten, wenn die Temperatur nicht mehr zu niedrig ist. Aus diesen Untersuchungen tritt deutlich hervor, daß die glasige

und die kristallinische Substanz zwei verschiedene Phasen repräsentieren und auch daß die glasige dieselbe Phase ist wie die flüssige.

Dieses Beispiel eignet sich deshalb so gut für solche Beobachtungen, weil die spontane Kristallisation klein ist und auch die Viskosität der unterkühlten Schmelze weit unter dem Schmelzpunkte unbedeutend ist.

Vielleicht wird man unter den Sulfiden mehrere Substanzen finden, welche sich für eine Prüfung eignen. Teilweise sind schon einige binäre Systeme mit S vom phasentheoretischen Standpunkt untersucht worden.

Goes (Holland), Oktober 1910.

Ueber die Anwendung der thermodynamischen Theorie der dispersen Systeme auf Hydrometeore.

Von P. Pawlow, Odessa.

(Eingegangen am 10. Oktober 1910)

1.

Bei der thermodynamischen Untersuchung der dispersen Systeme kam ich auf den Gedanken, daß die atmosphärischen hochdispersen Hydrometeore (Wolken) mit den stabilen oder wenig stabilen atmosphärischen kolloiddispersen Systemen genetisch durch ununterbrochene Uebergänge verbunden sind, und daß die letzteren im Prozesse der Verwandlung des atmosphärischen Wassers aus dem Dampf in einen flüssigen oder festen Zustand eine notwendige unentbehrliche Phase bilden.

Da die auf diesen Gegenstand sich beziehenden Gedanken in zwei verschiedenen Artikeln schematisch dargestellt wurden, so scheint es mir nicht unnütz, dieselben in Gestalt einer näheren Untersuchung zu verbinden.

Nehmen wir an, daß wir eine Masse m flüssigen oder festen Wassers und eine Masse m_0 gesättigten Dampfes haben. Die flüssige oder feste Phase sei von der gasförmigen durch eine Oberfläche getrennt, deren Größe s ist; die freie Energie einer Oberflächeneinheit sei $= k$. Die Grösse k werde ich nach J. W. Gibbs als die Oberflächendichte der freien Energie bezeichnen. Ist φ das thermodynamische Potential einer Masseneinheit des Wassers, welches letzteres bis dicht an die Berührung mit der gasförmigen Phase vollkommen homogen ist, und φ_0 das bez. Potential des Dampfes, so gibt das thermodynamische Potential Θ des ganzen Systems den Ausdruck $\Theta = m\varphi + m_0\varphi_0 + ks$.

Bezeichnen wir das Verhältnis $\frac{s}{m}$, das die Oberfläche einer Masseneinheit des Wassers ausdrückt, als die spezifische Oberfläche. Ferner wollen wir die spezifische Oberfläche, nach Wo. Ostwald, als den Dispersitätsgrad des Systems bezeichnen.

Indem wir in den Ausdruck für das Potential des Systems die spezifische Oberfläche $\frac{s}{m} = \sigma$ einführen, haben wir $\Theta = m(\varphi + k\sigma) + m_0\varphi_0$. Hieraus erhalten wir die Gleichgewichtsbedingung für das System — flüssige oder feste Phase + Dampf —

$$\varphi + k\sigma - \varphi_0 = 0. \quad (1)$$

Wenn wir annehmen, daß man auf den Wasserdampf die Gesetze der idealen Gase anwenden kann, so kann man den Dispersitätsgrad des Systems als eine Funktion des Dampfdruckes p darstellen.

Für ein ideales Gas¹⁾ ist

$$\varphi_0 = R\sigma_0 T \lg p + R\sigma_0 T (1 - \lg R\sigma_0 T) + g(T).$$

Bezeichnen wir durch π den Dampfdruck über der Oberfläche eines vollkommen homogenen Wassers.

Dann ist

$$\varphi = R\sigma_0 T \lg \pi + R\sigma_0 T (1 - \lg R\sigma_0 T) + g(T).$$

In diesen Ausdrücken ist σ_0 das spezifische Gasvolumen bei dem Druck p_0 und der Tem-

¹⁾ P. Duhem, Traité élémentaire de mécanique chimique 1, 134.

peratur T_0 , T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante. Es ist offenbar π , bei gegebenem T , eine Konstante.

Indem wir die Potentialausdrücke in die Gleichung 1 setzen, erhalten wir

$$\sigma = \frac{R \sigma_0 T \lg \frac{p}{\pi}}{k} \quad (2)$$

Der Dispersitätsgrad des Systems ist also eine Funktion der drei veränderlichen Größen: der Temperatur, des Dampfdruckes und der Oberflächendichte der Energie.

Bei gegebenem p und T hängt der Dispersitätsgrad des Systems nur von der Oberflächenenergie ab und zwar ist der Dispersitätsgrad der Oberflächendichte der Energie umgekehrt proportional. Wenn $k\sigma$ einen dispersen Zustand des Systems und $k_1\sigma_1$ einen andern dispersen Zustand desselben bei derselben Temperatur und demselben Dampfdruck charakterisieren, so ist

$$\frac{\sigma}{\sigma_1} = \frac{k_1}{k} \quad (3)$$

Hieraus ist zu ersehen, daß man zur Erhöhung des Dispersitätsgrades eines Systems um einige Male die Oberflächendichte der Energie desselben um eben so viel Male vermindern muß.

Für ein flüssiges System, das aus Tropfen besteht, kann man die Gleichung 3 durch eine andere ersetzen

$$\frac{v}{v_1} = \frac{k}{k_1} \quad (4)$$

d.h. die Durchmesser der Tropfen zweier Systeme, die bei gegebenem p und T sich im Gleichgewicht befinden, verhalten sich wie die Oberflächendichten deren Energien.

Indem wir durch e die Basis der natürlichen Logarithmen bezeichnen, erhalten wir aus Gleichung 2

$$p = \pi e^{\frac{k\sigma}{R\sigma_0 T}} \quad (5)$$

Diese Gleichung gibt den allgemeinsten Ausdruck der Abhängigkeit zwischen dem Dampfdruck und dem Dispersitätsgrad eines Systems.

Aus derselben ist zu ersehen, daß der Dampfdruck eines Systems, das einen konstanten Dispersitätsgrad besitzt, desto kleiner ist, je geringer die Oberflächendichte der freien Energie ist.

Für zwei Systeme, die aus dispersen Teilchen von gleicher Größe bestehen, haben wir

$$\frac{p}{p_1} = e^{\frac{(k-k_1)\sigma}{R\sigma_0 T}} \quad (6)$$

2.

Die Gleichungen 2 - 6 gewähren uns die Möglichkeit, zu begreifen, warum die Masse des flüssigen und festen Wassers in den unteren Schichten der Atmosphäre — an der Erde und auf der Erde (Ozeane, Gletscher) — in nichtdisperssem Zustande am stabilsten erscheint, während in den oberen Schichten der Atmosphäre der Zustand hoher Dispersität als der gewöhnliche und stabilste Zustand derselben Masse auftritt.

Wenn wir an dem Gedanken festhalten, daß das Wasser der Atmosphäre, welches in den Wolken sich kondensiert hat, den Existenzbedingungen nach maximal stabile Systeme bildet, müssen wir auch annehmen, daß die Oberflächendichte der Energie in den Tropfen einer Wolke viel geringer ist, als im Destillierkolben des Chemikers.

Es ist nicht schwer die Bedingungen klarzustellen, unter welchen chemisch reines Wasser die Energie seiner Oberflächenschicht vermindert. Experimentell durch eine Reihe von Gelehrten²⁾, und theoretisch am vollkommensten von J. J. van Laar³⁾ wurde die Abhängigkeit festgestellt, die zwischen der Größe der Oberflächenspannung des Quecksilbers und der Dichte der elektrischen Ladung existiert, welche auf der Trennungsfläche desselben mit dem Elektrolyt sich befindet. Es erweist sich, daß mit der Vergrößerung der elektrischen Masse die Oberflächenspannung abnimmt, wobei das Maximum der Oberflächenspannung nicht auf die elektrizitätsfreie Oberfläche entfällt, sondern auf die eine gewisse Ladung tragende Oberfläche. Mit der Oberflächenspannung verändert sich offenbar auch die Oberflächenenergie.

Die thermodynamischen Ausführungen von J. J. van Laar haben eine ganz allgemeine Bedeutung. Man muß daher das Vorhandensein einer Abhängigkeit annehmen zwischen der Oberflächendichte der Energie und der elektrischen Ladung an der Grenze zwischen jedem Elektrolyt und einem Körper, der sich in demselben elektrolytisch aufzulösen vermag.

An der Grenze zwischen einem Wassertropfen und dem Sauerstoff der Luft stellt sich eine gewisse elektrolytische Potentialdifferenz

²⁾ Literatur siehe bei H. Freundlich, *Kapillarchemie* (1909).

³⁾ J. J. van Laar, *Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie* (Leipzig 1907) 282 - 293.

ein infolge des Bestrebens der Sauerstoffmoleküle, sich in Anionen OH zu verwandeln. (Prinzip der Existenz von Sauerstoffelementen). Die Oberflächendichte der Energie des Tropfens und folglich ihr Dampfdruck hängen daher von der Größe ihres elektrischen Potentials ab. Den Zusammenhang zwischen der Veränderung der Oberflächenenergie des Tropfens und der Veränderung dessen Verdampfungsdruckes zeigt Gleichung 5. Differentiieren wir dieselbe bei konstantem σ und T, so erhalten wir

$$\frac{dp}{p} = \frac{\sigma}{R\sigma_0 T} dk \quad (7)$$

Woraus zu ersehen ist, daß die Veränderung des Dampfdruckes, die durch die Veränderung von k hervorgerufen wird, desto größer ist, je größer σ , d. h. je kleiner die Dimensionen des Tropfens sind. Da die Wolkenelemente elektrische Ladungen tragen, so wird die oben erwähnte Annahme über die geringe Größe der Oberflächenenergie als richtig erwiesen.

Anscheinend widerspricht jedoch die Annahme über die Veränderung der Oberflächenenergie des Wassers unter dem Einfluß der elektrischen Ladung den Versuchen von E. Merritt und S. Barnett⁴).

Diese Autoren konnten den Einfluß der Elektrisation auf die Größe der Oberflächenspannung des Wassers nicht feststellen, die Möglichkeit, diesen Zusammenhang bei vollkommener Untersuchungsmethode aufzudecken, wurde aber von ihnen auch nicht in Abrede gestellt. Ohne auf die Einschätzung der Methoden der genannten Gelehrten einzugehen, möchte ich auf den Umstand aufmerksam machen, daß sie eine flache Flüssigkeitsoberfläche der Untersuchung unterzogen. Aus den Gleichungen 3, 4 und 7 ist aber zu ersehen, daß die äußerst geringe Wirkung der Ladung auf Flüssigkeiten mit sehr kleiner spezifischer Oberfläche zu einem merklichen Effekt für dieselbe Flüssigkeit bei einem sehr großen σ wird.

Wenn die Teilchen des dispersen Systems unbeweglich sind, so bleiben die Formeln 1—7 auch für ein elektrisch geladenes System richtig. Zwecks Vereinfachung der Untersuchung betrachte ich die Wolke als ein gewisses unbewegliches isothermisches System, das aus flüssigen oder kristallinen Teilchen besteht. Ihre hohe Dispersität wird durch das Vorhandensein einer elektrischen Ladung auf den Teilchen bedingt. Der Dispersitätsgrad der Wolke, und folglich die Größe der dieselbe bildenden

Teilchen hängt von der Größe der Ladung ab. Indem wir die Wolke als ein stabiles System betrachten, nehmen wir einen gewissen, für sämtliche Teilchen gleichen Dampfdruck als demselben eigen an. Trotz der geringen Größe der Teilchen kann der Dampfdruck der Wolke, der Gleichung 5 gemäß, nicht höher sein, als bei der flachen Oberfläche nichtelektrisierten Wassers; und bei sehr großen Ladungen kann derselbe auch kleiner sein, als bei dem letzteren. Obwohl der Dampfdruck für sämtliche Teilchen einer im Gleichgewicht befindlichen Wolke der gleiche ist, kann die Größe der Teilchen, je nach der Größe der getragenen Ladung, verschieden sein. Die Größe von verschiedenen Teilchen ist den Bedingungen unterworfen, die durch die Gleichungen 3 und 4 gegeben sind.

3.

Nach dem Gesagten ist es nicht schwer, die Bedingungen klarzustellen, die dem Entladen einer Wolke in Regen, Schnee oder Hagel förderlich sind. Ich will hier nur die isothermische Gleichgewichtsstörung untersuchen.

Es möge ein Teil der Wolke seine Ladung verloren oder vermindert haben.

Die dispersen Teilchen, die die Ladung verloren oder vermindert haben, besitzen, laut Gleichung 6, einen höheren Dampfdruck, als Teilchen von derselben Größe mit Ladung.

Nach Verlust der Ladung beginnt folglich die Verdampfung der Tropfen oder die Sublimation der Kristalle. Da die die Ladung verlierenden dispersen Teilchen im allgemeinen Fall eine verschiedene Größe haben, so geht die Verdampfung desto energischer vor sich, je kleiner die Dimensionen der verdampfenden Tropfen oder Kristalle sind.

Die elektrisch geladenen Teilchen wachsen. Da deren Oberfläche zunimmt, so nimmt mit dem Wachsen die Dichte der elektrischen Ladung ab. Wenn die Ladung eine bedeutende Masse der Substanz verliert, wenn folglich die die wachsenden Tropfen nährenden Quelle reichlich ist, so erreichen die geladenen Teilchen die Dimensionen von Regentropfen oder von Schneekristallen und fallen schnell abwärts.

Da in einer Wolke die geladenen dispersen Teilchen wachsen, während die nicht geladenen durch Verdampfung verschwinden, so wird der Umstand begreiflich, daß die auf die Erde fallenden Niederschläge geladen sind.

Ist die Spannung der Elektrizität in den Elementen der Wolke groß, so wird die Entladung der Elektrizität von einem Gewitter

⁴) Physic. Review 10, 65 (1900).

begleitet. Die Entladung spielt in diesem Fall die Rolle eines das Gleichgewicht störenden Faktors. Es ist begreiflich, daß die Gewitterniederschläge die allergrößte elektrische Spannung aufweisen. Die Gleichungen 3 und 4 ermöglichen eine Schlußfolgerung über die Größe der Regentropfen oder -kristalle. Wenn die Potentialdifferenz zwischen den wachsenden und verschwindenden Elementen der Wolke groß ist, so geht der Verdampfungsprozeß der letzteren, infolge einer großen Differenz der Dampfdrucke, energisch vor sich; eine stark geladene Wolke gibt folglich nach der Entladung große Regentropfen.

Eine allmähliche, langdauernde Entladung, sowie eine geringe Größe der Ladung fördert die Bildung von kleinen Regentropfen. Eine gewisse unter den einzelnen Tropfen existierende Differenz der elektrischen Potentiale trägt, wie von Ph. Lenard⁵⁾ nachgewiesen, dem Verschmelzen der Tropfen bei ihrer Begegnung bei.

4.

Nun will ich die Frage über die Verwandlung eines einphasigen Systems — Dampf — in ein zweiphasiges — Dampf + disperse flüssige oder feste Phase — betrachten.

Kleine Tropfen besitzen nach W. Thomson einen höheren Dampfdruck als große. Dieselbe Eigenschaft wurde in neuester Zeit auch bei festen Körpern aufgedeckt. Embryonaltropfen und -kristalle können daher nur in der Atmosphäre eines stark übersättigten Dampfes sich bilden.

Das System — Embryonaltropfen + Dampf —, das sich bei genügend hohem Dampfdruck gebildet hat, kann man als ein zweiphasiges kolloides System betrachten. Dieses kolloide System ist jedoch wenig stabil und kann durch das Wachsen der Elemente in ein grobdisperses System verwandelt werden.

Die Bedingungen der Bildung eines wenig stabilen kolloiden Systems aus einphasigem Dampf verändern sich, wenn Embryonalelemente der zweiten Phase elektrische Ladungen tragen. Den Gleichungen 5 und 6 gemäß besitzen elektrisch geladene Embryonen einen geringeren Dampfdruck. Zur Entstehung eines zweiphasigen kolloiden Systems, bei dem Teilchen der dispersen Phase die Ladung tragen, aus einem einphasigen Dampf ist daher ein geringerer Druck des übersättigten Dampfes nötig. Je höher die Ladung, desto kleiner ist der zur

Bildung des in Betracht gezogenen zweiphasigen kolloiden Systems genügende Dampfdruck.

Das Zeichen der elektrischen Ladung wirkt auf den Formierungsprozeß des Systems.

Nach den experimentellen Angaben und den Untersuchungen von J. J. van Laar ist die elektrokapillare Kurve nicht symmetrisch⁶⁾: gleichgroße, aber dem Zeichen nach verschiedene Ladungen rufen eine ungleiche Depression der Oberflächenspannung hervor.

Durch die elektrokapillaren Eigenschaften der zweiphasigen Systeme erkläre ich die größere Kondensationsfähigkeit der negativen Ionen in den benannten Versuchen von C. T. R. Wilson.

Ein atmosphärisches kolloides System mit geladenen dispersen Teilchen ist nur dann stabil, wenn der Druck des Mediums — des Dampfes — bei gegebenem T dem Verdampfungsdruck der Teilchen entspricht. Bei der Erhöhung des Dampfdruckes oder bei der Verminderung der Temperatur wachsen die Teilchen auf Kosten des Dampfes des Dispersionsmediums. Bei genügendem Dampfdruck des letzteren verwandeln sich die kolloiden Teilchen in Tropfen oder Kristalle der Wolke.

Der aus dem wenig stabilen kolloiden System entstehende Nebel stellt ein disperses System von schwacher elektrischer Spannung dar: die ursprüngliche Spannung der elektrischen Ladung nimmt infolge der Vergrößerung der Oberfläche des dispersen Teilchens bedeutend ab.

Bekanntlich bewegt sich die Größe des Kolloidteilchens in den Grenzen von 1μ bis $0,1\mu$.

Wenn wir annehmen, daß der Durchmesser des Kolloidembryons gleich 1μ und der Durchmesser eines Wolkenteilchens 1μ , so wird die Verwandlung eines Kolloidteilchens in ein Wolkenteilchen von einer Zunahme der Oberfläche von einer Million Mal begleitet.

5.

Es ist nichts Unwahrscheinliches darin zu sehen, daß die elektrische Ladung eines embryonalen dispersen Teilchens, die dessen Oberflächenenergie vermindert, der letzteren ein negatives Zeichen verleihen kann. In diesem Fall entstehen die Bedingungen zur Bildung eines stabilen wahren kolloiden Systems, das aus zwei Phasen besteht — Dampf + disperse Phase — flüssiger Wasserembryonen.

Der Dampfdruck eines dispersen Teilchens mit negativer Oberflächenenergie ist bedeutend geringer, als bei Teilchen mit positiver Oberflächenenergie.

⁵⁾ Meteor. Zeitschr. 249 (1904).

⁶⁾ J. J. van Laar, l. c., 287.

Für den Dampfdruck eines solchen Teilchens haben wir aus Gleichung 5

$$p = \frac{\pi}{\frac{k\sigma}{eR\sigma_0 T}} \quad (8)$$

In dieser Gleichung ist für k nur dessen absoluter Wert beibehalten. Infolge des außerordentlich kleinen Dampfdruckes kann der Embryo mit negativer Oberflächenenergie nicht nur in übersättigten Dämpfen sich bilden, sondern auch in einem Dampfe, der den Zustand der Sättigung im üblichen Sinne des Wortes nicht erreicht hat.

Letztere Behauptung bringt nichts Unwahrscheinliches mit sich und steht vielmehr im Einklang mit den experimentellen Angaben.

Gesättigter und ungesättigter Dampf kann, den Versuchen von Erich Barkow⁷⁾ gemäß, als Medium dienen, in welchem blauer Nebel sich bildet, der aus Tröpfchen besteht, die kleiner wie die Länge einer Lichtwelle sind.

Der von mir vertretene Ansicht zufolge ist der blaue Nebel von Erich Barkow nichts weiter, als das kolloide System — Wassertropfen + Dampf⁸⁾.

Indem wir die Bedingungen der Bildung von dispersen Embryonalelementen des Wassers dem Umstand gegenüberstellen, daß die Atmosphäre ionisiert ist, können wir bestimmt behaupten, daß der Wasserdampf auf einer gewissen Höhe über der Erdoberfläche ein stabiles oder nichtstabiles kolloides zweiphasiges System „aus sich selbst“ darstellt. Die disperse Phase dieses kolloiden Systems besteht aus ultramikroskopischen Teilchen von der Größe, die überhaupt ein Kolloid charakterisiert, d. h. aus flüssigen oder kristallinen Teilchen, die von 1μ bis $0,1\mu$ groß sind, und in den ersten Stadien deren Bildung aus überultramikroskopischen.

Je größer die Dimensionen eines dispersen Teilchens des in Betracht gezogenen Himmelskolloids sind, eine um so größere Spannung der elektrischen Ladung besitzt dasselbe. Letztere Erscheinung wird durch die Verhältnisse des Wachstums der Teilchen eines wahren Kolloids

erklärt. Die dispersen Teilchen eines wahren Kolloids wachsen, indem sie miteinander verschmelzen. Die Größe des Teilchens ist eine Funktion der Konzentration der dispersen Phase eines kolloiden Systems: je höher die Konzentration einer dispersen Phase, desto größer sind die Dimensionen der einzelnen dispersen Teilchen.

Die Erhöhung der Konzentration hat das Verschmelzen der dispersen Elemente zur Folge; letzterer Prozeß wird aber von einer Vergrößerung des elektrischen Potentials des Tropfens oder des Kristalls begleitet. Es ist anzunehmen, daß der elektrische Zustand des sich bildenden Kolloids durch die Konzentration der Ionen (der spezifische Gehalt) in der Atmosphäre bestimmt wird, die als Kondensationszentren des Dampfes dienen; die entstandenen überultramikroskopischen geladenen Embryonen (von der Größe unter 1μ) erreichen bei ihrem Wachsen durch Verschmelzen miteinander diejenige Größe, welche von der Konzentration der dispersen Phase des gebildeten Kolloids verlangt wird.

Das allergrößte elektrische Potential besitzen offenbar die Teilchen des sich in einer Atmosphäre bildenden Kolloids, die sowohl an Ionen als auch an Wasserdampf am reichsten sind.

6.

Gleich einer kolloiden Lösung ist das in Betracht kommende kolloide Himmelsystem koagulationsfähig, d. h. es ist imstande den Dispersitätsgrad der dispersen Phase bedeutend zu vermindern.

Die Koagulation der Kolloide verläuft in der Weise, daß einzelne Teilchen der dispersen Phase sich miteinander vereinigen, indem sie eine Phase von kleinerem Dispersitätsgrad bilden. Nicht anders verläuft natürlicherweise der Koagulationsprozeß des atmosphärischen Kolloids. Als Produkt der Koagulation erscheint eine Wolke oder unmittelbar Regen.

Als Hauptquelle der Koagulation von atmosphärischen Kolloiden dient anscheinend die Erhöhung des Dampfdrucks des Mediums. Aber zweifellos wirkt auf diesen Prozeß das Licht und das Vorhandensein von Substanzen in der Atmosphäre, die fähig sind durch Tropfen der dispersen Phase adsorbiert zu werden.

Die außerordentlich intensive Kondensation des Dampfes zu Nebel, die Erich Barkow bei seinen Versuchen in Anwesenheit von Stickstoffoxyden beobachtet hat, erkläre ich durch die energische Koagulation des Kolloids, die durch

⁷⁾ Annal. d. Physik 23, 317 (1907).

⁸⁾ Anm. d. Red. Es sei gestattet, in diesem Zusammenhang eine Stelle aus der Arbeit von Tyndall zu zitieren, in der er die photochemische Bildung von Flüssigkeitsnebeln (Amylnitrit, Butylnitrit + HCl usw.) beschreibt: „That water — particles, if they could be obtained in this exceedingly fine state of division, would produce the same effects, does not admit of reasonable doubt“. Phil. Mag. [4] 37, 387 (1869).
Wo. Ostwald.

die Adsorption dieser Substanzen hervorgerufen wurde.

Es bleibt noch übrig die Ursache aufzuklären, die die Koagulation mit Beibehaltung der elektrischen Ladung hervorruft.

Die Koagulation des Kolloids unter Beibehaltung der elektrischen Ladung der Teilchen kann entweder infolge heftiger mechanischer Erschütterungen des kolloiden Systems, oder infolge der Erhöhung der Konzentration der dispersen Phase statthaben.

Wie oben erwähnt, ruft die Erhöhung der Konzentration der dispersen Phase eine Vergrößerung der Dimensionen eines dispersen Teilchens hervor. Wenn die Dimensionen des Teilchens die das Kolloid charakterisierende Grenze erreichen, so verwandelt sich das letztere in eine Wolke. Da die Teilchen des Himmelkolloids elektrisiert sind, so ist es klar, daß als Produkt der Koagulation Teilchen von größerer Dimension und bedeutend größerer Spannung der elektrischen Ladung erscheinen.

So entsteht aus dem atmosphärischen Kolloid durch den Koagulationsprozeß eine elektrisierte Wolke von hohem Spannungsgrad. Die Höhe des elektrischen Potentials eines dispersen Kolloidteilchens hängt, wie oben erwähnt, von dem spezifischen Gehalt der Ionen in der Atmosphäre und der Quantität des Wasserdampfes ab. Wo diese Elemente höher sind, da geht der Prozeß der Bildung von Gewitterwolken energischer vor sich.

Die genannten Umstände gewähren ein leitendes Prinzip um die Verteilung der Gewittertätigkeit auf der Erdoberfläche zu erklären.

Die Fähigkeit des kolloiden Systems, infolge mechanischer Erschütterungen zu koagulieren, erklärt die Regenbildung unter dem Einfluß von Schallwellen, die eine Artilleriekanonade hervorruft.

7.

Die oben geäußerten Betrachtungen will ich auf den Strom der steigenden Luft anwenden, die eine adiabatische Dehnung erfährt. Die Bildung von Tropfen um die Stäubchen und die Differenz im Zeichen der Ionen werde ich außer Betrachtung lassen.

Schon auf den Höhen, wo der Dampfdruck der steigenden Luft den Zustand der Sättigung nicht erreicht hat, dienen die Ionen als Bildungszentren der dispersen Phase eines kolloiden Systems.

Da das Quantum des kondensationsfähigen Dampfes mit dem Steigen der Luft zunimmt, so besitzt das entstandene Kolloid in der ersten Periode eine geringe Konzentration der dispersen Phase; der größte Teil der Luftionen bleibt frei und nur ein geringer Teil derselben ist zu Zentren der Kondensation geworden.

Mit dem Steigen der Luft und dem Zunehmen des Dampfdruckes wird in den Kondensationsprozeß ein immer größerer und größerer Teil der Ionen hineingezogen; die Konzentration des Kolloids nimmt infolgedessen mit dem Steigen der Luft zu und gleichzeitig geht der Prozeß der Größenveränderung der Kolloidteilchen vor sich. Die Vergrößerung der Zahl der dispersen Teilchen wird von dem Zusammenfließen der einzelnen Teilchen und einer Erhöhung des elektrischen Potentials der verschmelzenden Tropfen begleitet.

Der Prozeß des Anwachsens der Zahl und der Dimensionen der dispersen Teilchen geht mit dem Steigen des Luftstromes solange vor sich, bis die dispersen Teilchen des Kolloids die Dimensionen der Wolkenteilchen erreicht haben.

Da die dispersen Teilchen nicht nur durch das Verschmelzen, sondern auch auf Kosten des Dampfes wachsen können, so wird die Anzahl der Wolkentropfen in einer Volumeneinheit, deren Größe und die Größe der Ladung derselben, durch die Menge des Dampfes in der Luft und das spezifische Gehalt der Ionen bestimmt.

8.

Aus obigem folgt also:

1. Das Wasser der Atmosphäre befindet sich in gasförmigem, flüssigem, festem und kolloidem Zustande.

2. Der kolloide Zustand bildet sich infolge der Anwesenheit von Ionen in der Atmosphäre, die die Kolloidbildung in ungesättigtem Dampf hervorrufen.

3. Die verschiedene Kondensationsfähigkeit der positiven und negativen Ionen erklärt sich durch die elektrokapillaren Eigenschaften des Tropfens.

4. Der disperse Charakter des festen und flüssigen Wassers der Atmosphäre wird dadurch bedingt, daß diese beiden Zustände sich aus der dispersen Phase des atmosphärischen Kolloids formieren. Eine Wolke ist das Koagulationsprodukt des Himmelkolloids.

5. Die Bildung der Gewitterwolken von hoher elektrischer Spannung geschieht dank

der kolloiden Kondensation der Substanz unter Erhaltung der Ladung.

6. Das Wasser einer Wolke befindet sich, trotz der hohen Dispersität, in stabilem Zustande infolge der Verminderung der Oberflächenenergie, die durch die Ladung hervorgerufen wird.

Ich möchte noch darauf aufmerksam machen, daß die Annahme von der Anwesenheit disperser Teilchen des Himmelkolloids in der Atmosphäre vollkommen genügt, um die Farbe des Himmels und die optische Polarisation des Himmelgewölbes zu erklären.

Theorie der Uebergangserscheinungen zwischen kolloiden und wahren Lösungen.

Von P. P. von Weimarn, St. Petersburg.

(Eingegangen im Aug. 1910)

Wie ich schon früher hervorgehoben habe¹⁾, existiert zwischen dem Sol und einer ungesättigten Lösung eines und desselben Körpers ein qualitativer Unterschied, der recht wesentlich ist. Ganz besonders klar wird dem Leser dieser Unterschied zwischen dem Sol und einer ungesättigten Lösung des gleichen schwerlöslichen Körpers, sobald er sich mit den allgemeinen Theorien zur Herstellung von Kolloidlösungen sowohl auf dem Wege der Dispersionsmethode, als auch auf dem Wege der Kondensationsmethode bekannt macht²⁾. Indem ich das Angeführte in Betracht ziehe, will ich nur ganz kurz den Unterschied zwischen dem Sol und der ungesättigten Lösung hervorheben und theoretisch die Uebergangserscheinungen zwischen einem Sol und einer wahren Lösung analysieren.

Vom rein kinetischen Standpunkt aus können wir für ein und denselben Körper eine Reihe von Suspensionen und Solen herstellen mit progressiv sich verändernder Größe der einzelnen Teilchen der dispersen Phase; die Diffusionskonstante solcher Systeme und andere von der Teilchengröße abhängige Eigenschaften werden ebenfalls progressiv zunehmen, man darf aber nicht außer acht lassen, daß mit der Zunahme der Intensität dieser Eigenschaften die Stabilität der Sole abnimmt. Wenn wir in der Tat zeitweilig annehmen, daß wir auf irgendeine Weise ein BaSO_4 -Sol hergestellt haben, dessen Teilchen so klein sind, daß ihre Diffusionskonstante sehr nahe der Diffusionskonstante der faktisch gelösten BaSO_4 -Moleküle kommt, so wird solch ein Sol bei einer irgendwie in Betracht kommenden Konzentration sich momentan in ein gröberes disperses System umwandeln. Das kommt daher, weil so kleine Teilchen, deren Existenz wir angenommen

haben, die Fähigkeit besitzen, in ein Kristallganzes zusammenzuwachsen und das wird ja durch nichts gehindert, wenn wir nur nicht selbst die Diffusion erschweren, z. B. dadurch, daß wir ein fast festes Dispersionsmittel nehmen.

In einer z. B. ungesättigten BaSO_4 -Lösung existieren Kräfte, die wir als lösende oder dispergierende bezeichnen wollen; diese Kräfte wirken der Kondensation der BaSO_4 -Moleküle in Kristallaggregate entgegen. Deshalb ist eine ungesättigte Lösung unbegrenzt stabil, dagegen besitzen die Sole derselben Substanz stets eine, wenn auch zuweilen sehr große, aber doch beschränkte Stabilität. Im gleichen Dispersionsmittel sind die allerfeinsten Sole stabiler als die groben, aber nur bei entsprechender Verkleinerung der Konzentration. Gewöhnlich wird dem erwähnten Unterschiede zwischen einem Sol und einer ungesättigten Lösung des gleichen Körpers zu wenig Beachtung geschenkt; es werden z. B. sogar Tabellen der Diffusionskonstanten verschiedener Körper zusammengestellt, um das Fehlen eines qualitativen Unterschiedes zwischen kolloiden und wahren Lösungen nachzuweisen, wobei in diese Tabellen auch kolloide Lösungen geraten, die ihrer Natur nach sich wesentlich von den Solen schwerlöslicher Körper unterscheiden, z. B. die Lösungen von Eiweißkörpern. Durch eine derartige Methode wird durchaus nicht das Fehlen eines Unterschiedes zwischen einer ungesättigten Lösung und einem Sol eines gleichen schwerlöslichen Körpers bewiesen; der Unterschied wird nur durch die Existenz einer übersättigten Lösung gemildert. Alle Versuche, einen ununterbrochenen Uebergang vom Sol zu einer wahren ungesättigten Lösung, mit Vermeidung des Gebiets der übersättigten Lösungen, sind meiner innersten Ueberzeugung nach vollständig vergeblich, sie beweisen nur das Nichtverstehen des Wesens der

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 5, 212 (1909) „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“.

²⁾ Kolloidchem. Beihefte 1, 331 und 396 (1910).