



Die „Sammlung Vieweg“ hat sich die Aufgabe gestellt, Wissens- und Forschungsgebiete, Theorien, chemisch-technische Verfahren usw., die im Stadium der Entwicklung stehen, durch zusammenfassende Behandlung unter Beifügung der wichtigsten Literaturangaben weiteren Kreisen bekanntzumachen und ihren augenblicklichen Entwicklungsstand zu beleuchten. Sie will dadurch die Orientierung erleichtern und die Richtung zu zeigen suchen, welche die weitere Forschung einzuschlagen hat.

Als Herausgeber der einzelnen Gebiete, auf welche sich die Sammlung Vieweg zunächst erstreckt, sind tätig, und zwar für:

Physik (theoretische und praktische, und mathematische Probleme):

Herr Geh. Reg.-Rat Professor Dr., Dr.-Ing. E. h. **Karl Scheel**, Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg;

Chemie (Allgemeine, Organische und Anorganische Chemie, Physikal. Chemie, Elektrochemie, Technische Chemie, Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe, Photochemie, Metallurgie, Bergbau):

Herr Professor Dr. **B. Neumann**, Techn. Hochschule, Breslau;

Technik (Wasser-, Straßen- und Brückenbau, Maschinen- und Elektrotechnik, Schiffsbau, mechanische, physikalische und wirtschaftliche Probleme der Technik):

Herr Professor Dr.-Ing. E. h. **Fritz Emde**, Techn. Hochschule, Stuttgart.

Neue und neueste Hefte der „Sammlung Vieweg“

- Heft 18. Dr. **Erich Hupka-Tsingtau**: *Die Interferenz der Röntgenstrahlen.*
- Heft 19. Prof. Dr. **Robert Kremann-Graz**: *Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässerigen Lösungen.* Mit 20 Abbildungen. M. 2,50.
- Heft 20. Dr. **Erik Liebreich-Berlin**: *Rost und Rostschutz.* Mit 22 Abbild. M. 3,25.
- Heft 21. Prof. Dr. **Bruno Glatzel-Berlin**: *Elektrische Methoden der Momentphotographie.* Mit dem Bild des Verfassers und 51 Abbildungen. M. 4,—.
- Heft 22. Prof. Dr. med. et phil. **Carl Oppenheimer**: *Stoffwechselfermente.* M. 2,50.
- Heft 23. Dr. **Alfred Wegener-Hamburg**: *Die Entstehung der Kontinente und Ozeane.* 3. gänzlich umgearbeitete Auflage, erschien als Bd. 66 unserer Sammlung „Die Wissenschaft“.
- Heft 24. Dr. **W. Fahrion-Feuerbach-Stuttgart**: *Die Härtung der Fette.* 2. vollständig umgearbeitete Auflage. Mit 5 Abbildungen. M. 6,—.
- Heft 25. Prof. Dr. **A. Wassmuth-Graz**: *Grundlagen und Anwendungen der statistischen Mechanik.* 2. Auflage. Mit 4 Abbildungen. M. 4,—.
- Heft 26. Dr. **A. Lipschütz-Bern**: *Zur allgemeinen Physiologie des Hungers.* Mit 39 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 27. Prof. Dr. **C. Doelter-Wien**: *Die Farben der Mineralien, insbesondere der Edelsteine.* Mit 2 Abbildungen. M. 3,—.

Grundzüge der Kolloidphysik vom Standpunkte des Gleichgewichts

von

Dr. Andreas Gyemant
in Berlin



Mit 9 Abbildungen

Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

Herausgeber dieses Heftes:
Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.-Ing. e. h. K. Scheel, Berlin

ISBN 978-3-663-00634-3 ISBN 978-3-663-02547-4 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-02547-4

Alle Rechte vorbehalten

Inhaltsübersicht

Einleitung	1
I. Die van der Waalsschen Kräfte	3
II. Die elektrische Doppelschicht	16
III. Die Hydratation der Micellen	25
IV. Der kolloide Gleichgewichtszustand	37
V. Die Schwankungen im Gleichgewicht	50
VI. Das Gleichgewicht der Ionen	65
VII. Die stationären Bewegungszustände	80
Literaturhinweise	92
Sachverzeichnis	93

Einleitung.

Die kolloiden Lösungen sind streng betrachtet zweiphasige Gebilde, bei welchen aber die eine so fein in der anderen zerteilt ist, daß das Ganze in vieler Hinsicht den Eindruck der Homogenität erweckt. Diese Lösungen sind selbstverständlich nicht streng von den molekulardispersen Systemen einerseits und den groben Suspensionen andererseits zu trennen. Obwohl die Übergänge ineinanderfließen, ist die Sonderbehandlung dieses Zwischengebietes doch berechtigt, da es die Eigenschaften der beiden Grenzgebiete in sehr lehrreicher und interessanter Weise vereinigt. Man hat beinahe den Eindruck, als wenn man durch die Brücke der kolloiden Lösungen vom Gebiet des makroskopisch Sichtbaren in das Gebiet der molekularen Dimensionen hinübergreifen könnte.

Und es ist tatsächlich so. Ein Beispiel: Die elektrische Leitfähigkeit der diskreten Ionen, mit der man nur rechnen, die man aber nicht „sehen“ kann, wird — in zwar veränderter Gestalt — auch durch kolloide Teilchen bewerkstelligt. Diese Art des Transports der elektrischen Ladung, der elektrischen Konvektion wird durch die kolloiden Lösungen der Beobachtung zugänglich gemacht: das Molekulare wird hier sichtbar. Ein zweites Beispiel: Die Stokessche Gleichung für den Reibungswiderstand einer Kugel in einer reibenden Flüssigkeit ist direkt durch Vermittlung der kolloiden Systeme bis zu molekularen Dimensionen vorge-
drungen, wo ihre Gültigkeit heute auch als sicher angenommen werden kann. Oder weiter: Die bisher nur hypothetisch angenommene Wärmebewegung der Molekeln wird durch die Brownsche Bewegung ultramikroskopischer Teilchen förmlich dem Auge zugänglich gemacht, wodurch der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie, ein Satz, welcher eigentlich auf molekularer Statistik beruht, durch das Auge kontrolliert werden kann. Als letztes Beispiel: Die bisher ebenfalls theoretisch angenommene Anreicherung von gelösten Stoffen an der Grenzfläche von Lösungen ist neuer-

dings an feinsten Emulsionen mikroskopisch nachgewiesen worden. — Alle diese Beispiele zeigen, wie die kolloiden Lösungen es gestatten, die molekularen Kräfte und Bewegungen in entsprechend abgeänderter Form experimentell zu untersuchen. Daher ihre hervorragende Bedeutung, welche es mit sich brachte, daß die Kolloidwissenschaft gerade in der letzten Zeit eine so weitgehende experimentelle und theoretische Bearbeitung erfahren hat, wie man es etwa in der „Kapillarchemie“ von H. Freundlich¹⁾, einem der Hauptbearbeiter des ganzen Gebiets dargestellt findet.

Gerade diese Zwischenstellung der Kolloide läßt aber die Frage aufkommen, wie denn solche Systeme überhaupt existenzfähig sind. Man neigt a priori zur Annahme — und dies nicht unberechtigt —, daß die kolloiden Lösungen etwas Labiles darstellen müßten. Woher rührt aber doch die verhältnismäßig hohe Stabilität der kolloiden Lösungen her? Man würde gewissermaßen erwarten, daß die dispergierten Teilchen sich in Richtung der beiden stabilen Extreme weiter entwickeln: entweder sedimentieren und eine makroskopisch sichtbare zweite Phase bilden, oder aber sich noch weiter bis in die molekulare Dispersität verteilen. Die Frage nach der Stabilität, nach der Existenzmöglichkeit kolloider Lösungen überhaupt scheint mir die Grundfrage der Kolloidphysik zu sein, mit deren Beantwortung wir uns in der vorliegenden kleinen Schrift befassen wollen. Dieses Problem bildet gewissermaßen einen Rahmen, innerhalb dessen sich die meisten Fragen der Kolloidphysik behandeln lassen.

Es sollen zunächst die Grundlagen zur Lösung des Problems behandelt werden, und zwar das synthetische Element bei der Bildung kolloider Lösungen: die van der Waalsschen Molekularkräfte und das zerteilende Element: die elektrischen Doppelschichten und die Ionenhydratation. Sodann folgt die Behandlung des dynamischen Gleichgewichtszustandes und der Gleichgewichtsbedingungen, der im Gleichgewicht vorhandenen Schwankungserscheinungen und des Gleichgewichts zwischen disperser und dispergierter Phase in bezug auf die Ionen. Zum Schlusse eine Erörterung der stationären Bewegungszustände, die vielfach mit den Gleichgewichtserscheinungen verknüpft sind.

I. Die van der Waalsschen Kräfte.

§ 1. Wir wollen die Molekularanziehung an die Spitze unserer Betrachtungen stellen, und zwar mit vollem Recht. Ist es doch diese Anziehung, welche das Zusammenballen der Molekeln zu den kleinen Teilchen, welche zusammen die dispergierte Phase ausmachen, bewirkt. Es ist das synthetische Moment bei den kolloiden Lösungen und hat offenbar das Bestreben, die Teilchengröße stets zu erhöhen.

Die Anziehung zwischen den Molekeln ist eine der Grundhypothesen der theoretischen Physik. Viele Erscheinungen sind nur mit ihrer Hilfe zu erklären. Das merkwürdige ist nun, daß obwohl mit ihr schon lange gerechnet wird, eine einigermaßen brauchbare Theorie bezüglich ihres Wesens erst in letzter Zeit sich entwickelt hat. Bisher wurde stets nur angenommen, daß sie mit wachsender Entfernung der Molekeln äußerst rasch abnimmt. Laplace²⁾ setzt in seiner Kapillaritätstheorie das Potential der Gewichtseinheit in der Entfernung r einfach

$$- II(r)$$

und nimmt nun an, daß II mit endlichem r verschwindet. Dabei kommt er schon mit diesem allgemeinen Ansatz aus. Gauß³⁾ geht einen Schritt weiter und untersucht, wie schnell II mit wachsendem r verschwindet. Van der Waals⁴⁾, dem man eine besonders eingehende Untersuchung über die Molekularanziehung und ihre Verwendung in der kinetischen Theorie der Gase und Flüssigkeiten verdankt, setzt für das Potential

$$- \frac{A e^{-r/\lambda}}{r}$$

(wo A und λ Konstanten sind).

Dieser Ausdruck bietet mathematisch gewisse Vorteile, ist jedoch theoretisch nicht begründet. In letzter Zeit, im Zeichen der Elektrizität stehend, entwickelte sich nun allmählich die Ansicht, daß die Molekularanziehung auf die elektrische zurückzuführen ist. Reinganum⁵⁾ und Debye⁶⁾ waren es, die dieser Ansicht zuerst eine scharfe Fassung gaben. Wie diese Zurückführung genauer durchzuführen ist, darauf kommen wir weiter

unten zurück. Hier sei zunächst nur erwähnt, daß wir dem Potential der Anziehungskräfte den Ausdruck

$$-\frac{k}{r^n}$$

geben können, welcher sich auf die Wirkung der Gewichtseinheit auf dieselbe in der Entfernung r beziehen soll. Die Konstante k ist ein Maß der Intensität der Anziehung und ist in absoluten Einheiten gerechnet von der Größenordnung etwa 10^{-15} ; n gibt an, wie schnell der Ausdruck mit wachsender Entfernung verschwindet, er ist häufig 6, häufig 8. Das Potential nimmt daher sehr rasch mit der Entfernung ab. Für $n = 6$ beträgt es für die zweitnächste Molekel nur 1,5 Proz. von dem Wert, den es für die nächstliegende Molekel hat. Die Wirkung ist also derart, daß sie sich praktisch nur auf die allernächsten Nachbarmolekeln erstreckt.

Bevor wir den soeben gegebenen Ausdruck für das Potential ableiten, sei auf den Zusammenhang desselben mit zwei wichtigen experimentell bestimmbareren Größen eingegangen. Dadurch kann man erstens den Ausdruck sozusagen auf Richtigkeit prüfen, zweitens aber wird das Verständnis für die hier in Rede stehenden Probleme, wie mir scheint, wesentlich vertieft. Die beiden Größen sind die sogenannte van der Waalssche a -Konstante und die Oberflächenspannung.

§ 2. Die van der Waalssche a -Konstante steht in einfachem Zusammenhang mit der Energie der Masseneinheit. Das folgt durch folgende Überlegung. Die Zustandsgleichung von van der Waals nimmt verschiedene Form an, je nach der Menge, auf welche sie sich bezieht. Wir wollen sie auf die Masseneinheit beziehen. Dann lautet sie

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{R}{M} T \dots \dots \dots (1)$$

wo demnach v das spezifische Volumen und M das Molekulargewicht bedeutet. Die Energie des Gases errechnet sich bekanntlich aus dem Ausdruck:

$$u = - \int_{\infty}^v p \, dv$$

als der von uns während der Herstellung eines Grammes geleisteten Arbeit. Der Druck p besteht aus zwei Teilen, einem kinetischen und einem potentiellen, nämlich

$$p = \frac{RT}{M(v-b)} - \frac{a}{v^2}.$$

Da uns hier der potentielle Anteil interessiert, haben wir

$$u = \int_{\infty}^v \frac{a}{v^2} dv = -\frac{a}{v} = -ac \dots \dots \dots (2)$$

wo c die Dichte bezeichnet. Die potentielle Energie der Masseneinheit ist für die Einheit der Konzentration $-a$. Negativ deshalb, weil sie von einer Anziehung der Molekeln herrührt und die Energie bei unendlicher Entfernung der Molekeln Null gesetzt wird. Aus der Energie der Gewichtseinheit ist daher a durch Division durch c zu errechnen.

Die Energie eines Grammes ergibt sich andererseits so Denken wir uns einen Aufpunkt, um welchen als Mittelpunkt Kugelflächen beschrieben sind. Der Inhalt zwischen zwei benachbarten Kugelflächen, welche um r vom Aufpunkt entfernt sind, ist $4\pi r^2 dr$, die darin enthaltene Masse also $4\pi cr^2 dr$, und deren Potential auf die Masseneinheit im Aufpunkt gemäß unserem Ansatz:

$$-\frac{4\pi c k dr}{r^{n-2}}.$$

Dieser Ausdruck ist nach r zu integrieren, wobei die untere Grenze eine besonders wichtige Rolle spielt. Bei Laplace ist als untere Grenze stets Null zu finden, was dort wegen der unbestimmten Potentialfunktion anging, hier aber nicht. Dann wäre nämlich das Potential im Aufpunkt unendlich. Auf die Bedeutung der unteren Grenze, d , sei hier kurz eingegangen. Wie Debye angibt, ist sie die kleinste mögliche Entfernung zweier Moleküle. Man muß nämlich bedenken, daß bei den kleinsten möglichen Entfernungen die abstoßenden Kräfte — die wir hier nicht näher verfolgen wollen — über die anziehenden überwiegen, so daß eine weitere Annäherung nicht mehr möglich wird. Die untere Grenze wird also irgendwie mit dem Auftreten der abstoßenden Kräfte zusammenhängen. Man wird wohl keinen zu

längs der Längeneinheit, und zwar dazu senkrecht wirksam ist; andererseits ist sie die Energie pro Oberflächeneinheit. Daß die beiden Definitionen identisch sind, ersieht man etwa folgenderweise. Man kann sich einen sich kontinuierlich verbreiternden Ring vorstellen, in welchem eine Flüssigkeitshaut ausgespannt wird. Ist der Radius r , so wirkt gemäß der ersten Definition auf den ganzen Umfang die Spannung $4\pi r\gamma$ (weil doch zwei Kreisflächen da sind). Die Arbeit, die bei der Ausspannung vom Radius Null bis R vom Ringe zu leisten ist, beträgt demnach

$$\int_0^R 4\pi r\gamma dr = 2\pi\gamma R^2.$$

Die Energie pro Oberfläche ist also tatsächlich γ . Die beiden Definitionen sagen demnach dasselbe aus.

Wir sagten zu Anfang des § 1, daß es die anziehenden Kräfte sind, welche die Teilchen einer kolloiden Lösung bilden. Man kann aber als synthetisches Moment auch die Oberflächenspannung zwischen dispergierter und disperser Phase auffassen. Da nämlich ein Größerwerden der Teilchen mit einer Oberflächenverminderung einhergeht, so muß offensichtlich die Oberflächenspannung eine Vereinigung der Teilchen bewirken. Schon daraus ist ersichtlich, daß die Oberflächenspannung mit der Molekularanziehung zusammenhängt. Es ist dann für rechnerische Zwecke bequemer, statt mit dem Potential $-\frac{k}{r^n}$ mit dem abgeleiteten Begriff der Oberflächenspannung zu rechnen, wie wir das auch bei der Anwendung auf Kolloide tun wollen. Die Art dieses Zusammenhanges ist daher von besonderer Wichtigkeit.

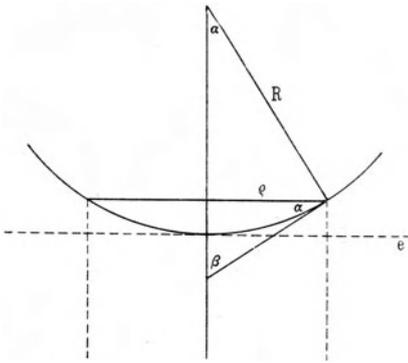
Dieselbe ist schon von Laplace richtig erkannt worden. Nach seiner Theorie besteht die Beziehung

$$\gamma \sim a d,$$

wobei d allerdings in von der unserigen verschiedener Weise definiert ist. Immerhin ist d von molekularer Dimension (10^{-8} bis 10^{-7} cm) und der theoretische Zusammenhang zwischen a und γ ist durch seine Größenordnungsgleichung richtig wiedergegeben. Seine Darstellung, woraus der Wert für γ hervorgeht, ist aber für ein richtiges Verständnis der Verhältnisse ungeeignet.

Er betrachtet nämlich (Fig. 1) eine Flüssigkeitsmasse von konkaver Oberfläche und berechnet den Druck, den die ganze Masse auf eine Säule vom Querschnitt 1 ausübt. Setzen wir eine Oberflächenspannung γ voraus, so folgt für einen Querschnitt vom

Fig. 1.



Radius ρ ein tangentieller Zug $2\pi\rho\gamma$, also ein Druck nach unten von der Größe

$$\begin{aligned} -2\pi\rho\gamma\cos\beta &= -2\pi\rho\gamma\sin\alpha \\ &= -\frac{2\pi\rho^2\gamma}{R}. \end{aligned}$$

Der Druck auf den Querschnitt 1 ist daher $-\frac{2\gamma}{R}$.

Nun findet Laplace für den ganzen Druck einen Ausdruck von der Form

$$K - \frac{2\gamma}{R}.$$

Für $R = \infty$, also ebene Oberfläche wird der Druck: K und die von der Oberflächenspannung herrührende Komponente bei endlichem R muß offenbar von der Anziehung der Flüssigkeitsteilchen zwischen der freien Oberfläche und der Ebene e herrühren. Damit haben wir in der Tat einen (theoretisch richtigen) Weg zur Berechnung von γ aus dem Anziehungspotential angegeben, der aber meiner Ansicht nach nicht zum richtigen Verständnis führt. Denn man könnte den Eindruck haben, als ob eine Oberflächenspannung an ebenen Oberflächen gar nicht existierte, was ja ganz falsch ist, denn nur die Normalkomponente derselben, aber nicht sie selbst, wird verschwinden.

Ja, wie soll man dann γ bei ebenen Oberflächen berechnen? Die Laplacesche Methode gibt dazu keine Möglichkeit. Deshalb wollen wir jene Ableitung geben, welche nicht vom Druck, sondern von der Energie selbst ausgeht und zuerst von van der Waals gegeben wurde. Seine Theorie ist aber für unseren Zweck viel zu kompliziert. Man kommt, wie gezeigt werden soll, mit den einfachsten Mitteln aus.

Wir wollen innerhalb einer Flüssigkeit einen Würfel von 1 cm Seitenlänge abgrenzen, dabei eine Fläche des Würfels an der freien Oberfläche liegend denken; die Energie dieses Würfels

soll jetzt berechnet werden. Wir werden einen Ausdruck von der Form

$$- a c^2 + \gamma$$

erhalten. Nun ist $- a c^2$ die Energie der Volumeinheit, es muß demnach der zweite Summand die Energie pro Oberflächeneinheit, also die Oberflächenspannung sein. Aus der Ableitung wird ihr eigentlicher Ursprung klar ersichtlich.

Man muß hierzu das Potential einer unendlich gedachten flachen Scheibe von der Dicke dx auf einen um x von der Scheibe entfernten Aufpunkt kennen. Bildet man um die Projektion des Aufpunktes auf der Scheibe konzentrische Ringe vom Radius ϱ , so ist das Volumen eines solchen Ringes

$$2 \pi \varrho d \varrho dx,$$

und falls der Abstand eines Ringpunktes vom Aufpunkt mit r bezeichnet wird, das vom Ring herrührende Potential

$$- \frac{2 \pi c k dx \varrho d \varrho}{r^n}.$$

Wegen

$$r^2 = \varrho^2 + x^2$$

gilt

$$r dr = \varrho d \varrho$$

und das Potential lautet:

$$- \frac{2 \pi c k dx dr}{r^{n-1}}.$$

Das Potential der ganzen Scheibe wird zu

$$- \int_x^\infty \frac{2 \pi c k dx}{r^{n-1}} dr = - \frac{2 \pi c k dx}{(n-2) x^{n-2}} = \psi(x) \dots (5)$$

Jetzt gehen wir zur Berechnung der Energie des Würfels über (Fig. 2). Die Entfernung von der Oberfläche sei mit h bezeichnet. Die Energie der Masseneinheit im Punkte A ist gleich $- a c$ minus dem Potential der Masse, welche rechts von der Ebene e liegen würde. Dieses beträgt

$$\int_h^\infty \psi(x) = - \frac{2 \pi c k}{(n-2)(n-3) h^{n-3}}.$$

Dies gilt offenbar für alle Punkte A links von der Ebene f , welche von e um die Strecke d entfernt ist. Denn sonst müßte die letzte

Integration eine kleinere untere Grenze haben als d , was aber nach Vorausgegangenem nicht möglich ist. Somit ist die Energie der ganzen Masse links von f

$$\int_d^1 \left[-ac^2 + \frac{2\pi c^2 k}{(n-2)(n-3)h^{n-3}} \right] dh = -ac^2 \left. \vphantom{\int} \right\} \dots (6)$$

$$+ \frac{\pi k c^2}{d^{n-4}} \left(\frac{4}{n-3} + \frac{2}{(n-2)(n-3)(n-4)} \right)$$

falls man ein Glied von im Verhältnis zum zweiten zu vernachlässigender Ordnung wegläßt.

Die Energie der Masseneinheit in einem Punkte B zwischen den Ebenen e und f besteht einerseits aus dem Potential der Masse links von der eigenen Ebene g ,

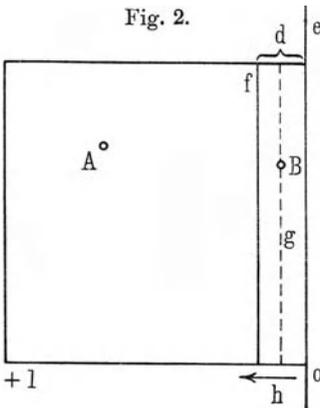


Fig. 2.

also $-\frac{ac}{2}$ und aus dem Potential der Masse zwischen g und e . Hier kann aber jede Ebene als eine solche in der Entfernung d von B betrachtet werden, da ja trotz der größeren Nähe das nächstliegende Molekül doch um d von B entfernt sein wird. Dieses Glied ist demnach

$$\frac{h\psi(d)}{dx}$$

und die Energie der Masse zwischen f und e

$$\int_0^d \left[-\frac{ac^2}{2} - \frac{hc\psi(d)}{dx} \right] dh = -\frac{\pi k c^2}{d^{n-4}} \left(\frac{2}{n-3} + \frac{1}{n-2} \right) \cdot (7)$$

Addiert man die Ausdrücke (6) und (7), so ergibt sich

$$-ac^2 + \frac{\pi k c^2}{(n-4)d^{n-4}}$$

Danach hat man

$$\gamma = \frac{\pi k c^2}{(n-4)d^{n-4}} \dots \dots \dots (8)$$

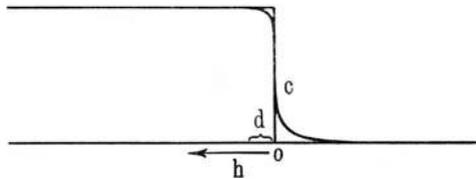
Wie erwähnt, geht aus der Ableitung der Ursprung von γ klar hervor. Die positiven Glieder, die zum negativen $-ac^2$ hinzutreten, rühren daher, daß die in der Nähe der Oberfläche liegenden

Molekeln keine vollwertige (negative) Energie haben, weil sie nicht in dem Maße von Molekeln umgeben sind, als die tiefer liegenden Moleküle. Diese sozusagen freien, nicht abgesättigten Valenzen bilden die positive von der Oberfläche getragene Energie.

Der Anschaulichkeit halber sei ein Zahlenbeispiel angeführt. Für Äthylalkohol beträgt die van der Waalssche α -Konstante in absoluten Einheiten (und auf ein Gramm bezogen) $6 \cdot 10^9$; γ ist 22,5; $c = 0,791$. Für Äthylalkohol ist n höchstwahrscheinlich 6 (darüber siehe weiter unten). Setzt man für d aus (3) $4,5 \cdot 10^{-8}$ ein, so ergibt Gleichung (4) für $k = 13 \cdot 10^{-14}$ und Gleichung (8) $k = 4,7 \cdot 10^{-14}$. Die Übereinstimmung der Größenordnung ist also befriedigend.

Bei der Ableitung der Oberflächenenergie, wie sie hier steht, haben wir eine Voraussetzung gemacht, um die Verhältnisse zu vereinfachen. Wir nahmen an, daß die Dichte c bis zur Grenze $h = 0$ konstant ist und dort plötzlich auf die Dichte des Dampfes fällt (welche bei Temperaturen, die von der kritischen einigermaßen entfernt sind, neben der der flüssigen Phase nicht in Betracht kommt). Dieser plötzliche Abfall ist natürlich nicht streng realisiert. Van der Waals nimmt die Änderung von c kontinuierlich an, weshalb

eben seine Ausdrücke für γ äußerst unhandlich sind. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß der Abfall so steil erfolgt (Fig. 3), daß man keinen großen



Fehler begehen wird, wenn man die scharfen Krümmungen durch rechtwinklige Knicke ersetzt. Um die hohen Werte der zweiten Differentialquotienten zu veranschaulichen, ist die Strecke d in der Figur aufgetragen. Die Änderung vollzieht sich also innerhalb von zwei bis drei Molekularlagen.

§ 4. Nachdem wir den Zusammenhang der Molekularanziehung mit experimentell feststellbaren Größen theoretisch klargelegt haben, erübrigt es sich noch, den Ausdruck $-\frac{k}{r^n}$ selbst aus sonstigen Molekularkonstanten abzuleiten.

Die Anziehung ist, wie erwähnt, elektrischen Ursprungs. Daß ein Gebilde, deren elektrische Ladungen algebraisch summiert Null ergeben, trotzdem elektrische Kräfte ausübt, ist bekannt. Nur werden diese Kräfte viel stärker mit wachsender Entfernung abnehmen als im Falle freier Ladungen. Das Potential einer positiven und negativen Ladung von der gleichen Stärke e und in einem Abstand l berechnet sich in Fortsetzung der Richtung l so:

$$\varphi = \frac{e}{r} - \frac{e}{r+l} = \frac{e}{r} - \left(\frac{e}{r} - \frac{el}{r^2} \right) = \frac{el}{r^2} = \frac{m}{r^2},$$

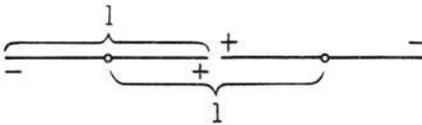
falls m das Moment des Dipols bezeichnet. Das Potential nimmt tatsächlich stärker mit r ab (nämlich quadratisch) als im Falle einer freien Ladung.

Ein Gebilde, dessen Dipolmoment Null ist, kann noch immer Kräfte ausüben. Ist die Verteilung der Ladungen etwa die in Fig. 4 angegebene, so haben wir es gewissermaßen mit zwei Dipolen von entgegengesetztem Vorzeichen zu tun. Das Potential wird zu

$$\varphi' = -\frac{m}{r^2} + \frac{m}{(r+l)^2} = -\frac{m}{r^2} + \left(\frac{m}{r^2} - \frac{2ml}{r^3} \right) = -\frac{2ml}{r^3} = -\frac{m'}{r^3},$$

falls m' das sogenannte Moment des Quadrupols, wie ein solches Gebilde heißt, bedeutet. Dessen Potential nimmt noch schneller,

Fig. 4.



nämlich mit der dritten Potenz ab. Natürlich gelten die Beziehungen für φ und φ' streng nur für Entfernungen, die groß sind gegen die Strecke l .

Alle Molekeln sind nun entweder Dipole oder Quadrupole. Daß ein Stoff, wie z. B. Silberchlorid, ein Dipol ist, ist einleuchtend. Er besteht ja gewissermaßen aus zwei aneinander festhaftenden Ionen, und obwohl das überschüssige Elektron des Chlorions sicher ganz nahe zum Silberion kreist, so bleibt doch ein Dipolmoment übrig, wenn auch die Strecke l nicht einfach mit der Entfernung etwa der beiden Kerne identisch ist. Auch eine Molekel, wie etwa Äthylalkohol, hat einen Dipol, indem die C_2H_5 -Gruppe als positives, die OH-Gruppe als negatives Ende aufzufassen ist. Dagegen sind Molekeln wie etwa Kohlendioxyd oder Äthyläther deutliche Quadrupole im symmetrischen Sinne unserer obigen Figur. CO_2 hat die positiven Ladungen in der Mitte, Äthyläther die negativen

(-O-Gruppe). Die einfachen Atome (Schwefel, Kohlenstoff) sind auch Quadrupole mit den positiven Ladungen (dem Kern) in der Mitte. Das Quadrupolmoment ist im allgemeinen nach verschiedenen Richtungen verschieden, es ist eine tensorielle Größe.

Mit dieser Feststellung ist aber nur der erste Schritt getan. Denn im allgemeinen werden nur freie Ladungen in den Feldern von z. B. Dipolen Energie besitzen, wogegen ein anderer Dipol darin im allgemeinen energielos sein wird, d. h. dann, wenn keine besonderen Bedingungen bezüglich der Lagerung der Dipole vorhanden sind. Nähern wir einander zwei Dipole, deren Richtungen ganz beliebig sind, so wird der statistische Mittelwert der gegenseitigen Energie offenbar verschwinden. Der springende Punkt ist nun der, daß eine solche Bedingung bezüglich der gegenseitigen Lage existiert und daher die Energie nicht verschwinden wird.

Es werden nämlich nach den Gesetzen der kanonischen Verteilung jene gegenseitigen Lagen begünstigt, welche mit der stärksten Energieabnahme einhergehen. Praktisch heißt dies so viel, daß ein Molekül seinen positiven Pol in stärkerem oder schwächerem Grade nach dem am nächsten liegenden negativen Pol der Nachbarmolekeln zuwenden wird. Daß auf diese Weise die Annäherung der Dipole mit starker Energieabnahme verknüpft ist, ist verständlich.

Mathematisch wird das Problem folgenderweise gefaßt. Be findet sich eine Molekel vom Dipolmoment (wir wollen die Betrachtung auf solche beschränken) m_0 im elektrischen Felde \mathcal{E} , so wird sich in der Richtung von \mathcal{E} ein zeitlicher Mittelwert eines Moments von der Stärke

$$\frac{m_0^2 \mathcal{E} N}{3 R T} \dots \dots \dots (9)$$

ausbilden. Diese Beziehung, die nur so lange gilt, bis

$$\mathcal{E} < \frac{R T}{m_0 N},$$

welche Bedingung hier wohl stets zutreffen wird, soll noch in Abschnitt III, wo sie auch verwendet wird, abgeleitet werden; hier wollen wir sie zunächst als bekannt voraussetzen. Die Energie, die die Molekel im Felde haben wird, beträgt demnach

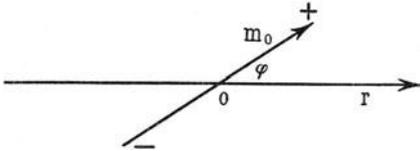
$$- \frac{m_0^2 \mathcal{E}^2 N}{3 R T}$$

und die Energie der Gewichtseinheit ist

$$- \frac{m_0^2 \overline{\mathcal{E}^2} N^2}{3 R T M}$$

Es kommt also darauf an, das mittlere Feldstärkenquadrat in einem Aufpunkt zu bestimmen, der um r von einer Gewichtseinheit der Molekelmasse sich befindet.

Fig. 5.



Zunächst sei das Feldstärkenquadrat, herrührend von einer Molekel, ermittelt (Fig. 5). Die Molekel vom Moment m_0 kann alle Lagen

einnehmen. In der durch φ gekennzeichneten Lage ist das Moment in Richtung von r (worauf es ja ankommt) $m_0 \cos \varphi$, das Potential mithin $\frac{m_0 \cos \varphi}{r^2}$ und die Kraft $-\frac{2 m_0 \cos \varphi}{r^3}$; das Feldstärkenquadrat ist daher $\frac{4 m_0^2 \cos^2 \varphi}{r^6}$.

Der differentielle Raumwinkel, der dem Winkel φ entspricht, ist $2 \pi \sin \varphi d\varphi$, die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel die Richtung φ hat:

$$\frac{2 \pi \sin \varphi d\varphi}{4 \pi} = \frac{\sin \varphi d\varphi}{2}$$

Das mittlere Feldstärkenquadrat ist daher

$$\int_0^\pi \frac{2 m_0^2 \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{r^6} = \frac{4 m_0^2}{3 r^6}$$

und — da das Potential, welches von 1 g herrührt, berechnet werden soll —:

$$\overline{\mathcal{E}^2} = \frac{4 m_0^2 N}{3 r^6 M}$$

Dies in obigen Ausdruck der Energie der Gewichtseinheit eingesetzt, ergibt für das gesuchte Potential

$$\Pi(r) = - \frac{4 m_0^4 N^3}{9 R T M^2 r^6} \dots \dots \dots (10)$$

was mit dem eingangs gegebenen allgemeinen Ausdruck tatsächlich übereinstimmt, wenn

$$k = \frac{4 m_0^4 N^3}{9 R T M^2} \quad \text{und} \quad n = 6 \dots \dots \dots (11)$$

gesetzt werden.

Auf den entsprechenden Ausdruck für Quadrupole gehen wir nicht ein, nur sei bemerkt, daß dort $n = 8$ ist.

Die Gleichungen (10) bzw. (11) zeigen, daß es bei Dipolen auf die Größe des Moments ankommt, von welchem die Anziehung sehr stark (in vierter Potenz) abhängt. Wenden wir (11) auf Äthylalkohol an, für welches $k = 13 \cdot 10^{-14}$ bzw. $4,7 \cdot 10^{-14}$ war, so errechnet sich m_0 zu $3,25 \cdot 10^{-18}$ bzw. $2,5 \cdot 10^{-18}$. Da die Ladung des OH'-Ions $4,7 \cdot 10^{-10}$ ist, so wäre demnach die Entfernung der beiden Ladungen im Molekül $6,9 \cdot 10^{-9}$ bzw. $5,3 \cdot 10^{-9}$ cm. Das so errechnete Moment steht übrigens in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus der Dielektrizitätskonstante des Äthylalkohols berechneten Moment.

Aus den beiden Gleichungen für die Dielektrika

$$\mathfrak{P} = \kappa \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right)$$

(darüber siehe Näheres im 3. Abschnitt) und

$$\mathfrak{E} + 4\pi \mathfrak{P} = \varepsilon \mathfrak{E}$$

(\mathfrak{P} = Polarisation, κ = Elektrizierungszahl, \mathfrak{E} = elektrische Kraft, ε = Dielektrizitätskonstante) hat man nämlich

$$\kappa = \frac{3}{4} \frac{\varepsilon - 1}{\pi \varepsilon + 2}.$$

Aus (9) hat man weiter für κ (Moment der Volumeinheit)

$$\kappa = \frac{m_0^2 c N^2}{3 R T M}.$$

Für Äthylalkohol ist nun $\varepsilon = 26$, daher $\kappa = 0,213$ und aus der letzten Gleichung $m_0 = 1,3 \cdot 10^{-18}$, also der Größenordnung nach in Übereinstimmung mit dem aus der Molekularanziehung berechneten Wert.

Nicht unerwähnt soll es bleiben, daß noch eine weitere Möglichkeit vorhanden ist, um in einem System von Di- oder Quadrupolen eine gewisse Energie zu erklären. Diese besteht in dem Ansatz, daß die Molekeln unabhängig von ihren sonstigen Eigenschaften polarisierbar sind, d. h. daß in ihnen ein dem äußeren Felde proportionales Moment gebildet wird, etwa infolge Verschiebung von quasilastisch gebundenen Elektronen. Bei dieser Annahme superponiert sich dieses Polarisationsmoment dem schon

vorhandenen und natürlich immer derart, daß die potentielle Energie abnimmt.

In Wirklichkeit kommen sicher beide Möglichkeiten nebeneinander vor, die Energie rührt teilweise von der Einstellung der präformierten Momente, teilweise von der Bildung der Polarisationsmomente her. Das Verhältnis beider Anteile könnte man durch getreue theoretische Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit etwa der α -Konstante festlegen. Nach der von uns gegebenen Ableitung wäre sie nämlich umgekehrt proportional der absoluten Temperatur, während sie nach der zweiten Annahme temperaturunabhängig wäre. In Wirklichkeit hängt zwar α von der Temperatur ab, aber nicht so stark, als wenn sie ihr einfach umgekehrt proportional wäre. Durch Anpassung der Formel an die Beobachtungen ließe sich dann das präformierte Moment und die Polarisierbarkeit in ähnlicher Weise ermitteln, wie das Debye⁷⁾ an der Dielektrizitätskonstante durchgeführt hat.

II. Die elektrische Doppelschicht.

§ 5. Der Vorgang der Entstehung kolloider Lösungen ist dem Kristallisationsvorgang nicht unähnlich. Beide werden durch Inkrafttreten der im vorigen Abschnitt besprochenen Molekularkräfte besorgt. Die beiden Vorgänge sind sogar häufig nicht voneinander zu trennen, indem die Kristallisation über dem Weg einer kolloiden Lösung vor sich geht. Sehr deutlich ist dies z. B. beim Fällen des wolframsauren Kalks in einer Natriumwolframatlösung durch Calciumchlorid. In konzentrierten Lösungen erfolgt die Bildung des Niederschlags augenblicklich, derselbe ist „amorph“; das Aneinanderhaften der in sehr hoher Konzentration vorhandenen Calcium- und Wolframationen erfolgt so rasch, daß sich eine regelmäßige Struktur nicht ausbilden kann. Je verdünnter die Ausgangslösungen sind, um so langsamer das Ausfällen und um so deutlicher die Kristallitbildung. In solchen Fällen sind bei genügender Verdünnung ziemlich stabile, schwach getrübe Flüssigkeiten zu erhalten, die einer kolloiden Calciumwolframat-

lösung entsprechen. Die Kristallite sind eben so fein, daß sie lange Zeit suspendiert bleiben.

Ein deutlicher Unterschied ist aber wohl der: Bei der reinen Kristallisation ist die Oberfläche der Kristallite stets so beschaffen, wie auch eine ganz frische Schnittfläche durch ein Kristall sein würde. Ein weiteres Anlagern von anderen Kristalliten sowie noch freien Molekeln erfolgt daher ungestört. Bei der Bildung einer kolloiden Lösung dagegen muß man annehmen, daß die Oberfläche der Teilchen ein anderes Bild aufweist, als etwa eine ganz frische Schnittfläche durch das Innere der Micellen. Die freien Flächen erleiden bald eine gewisse Veränderung, wodurch eben das weitere Anlagern anderer Teilchen und noch freier Molekeln erschwert wird. Diese veränderte Oberfläche ist charakteristisch für die Micellen einer kolloiden Lösung. In welcher Weise dies erfolgt, ist von Fall zu Fall verschieden, insbesondere sei betont, daß ein chemischer Unterschied zwischen Oberfläche und Innerem nicht zu bestehen braucht, wenn auch ein solcher möglich ist. So besteht die Oberfläche der Teilchen eines Schwefelsols wahrscheinlich aus Polyschwefelsäuren, es ist also ein chemischer Unterschied da. Bei einem Eisenhydroxydsol wird dagegen ein chemischer Unterschied in dieser Hinsicht wohl nicht bestehen.

Was dagegen als ständiges Merkmal einer Oberflächenveränderung auftritt, ist die Ausbildung einer stabilen elektrischen Doppelschicht, deren Entstehung etwa folgenderweise zu denken ist. Greifen wir zum soeben genannten Beispiel des Eisenhydroxydsols zurück, welches entsteht, wenn man eine Eisenchloridlösung mit Natronlauge versetzt, welche letztere aber keine völlige Neutralisation, also keine Fällung hervorrufen darf. Die durch Hydrolyse entstehenden Eisenhydroxydmolekeln vereinigen sich zu kolloiden Teilchen. Man kann aber den Vorgang auch als Ionenreaktion auffassen, wonach also der Reihe nach Fe^{+++} - und OH^- -Ionen sich aneinander lagern. (Ob sekundär H_2O austritt und das reine Oxyd zurückbleibt, ist hier nebensächlich.) Während des allmählichen Aufbaues wird nun das Teilchen stets einen Überschuß von positiven oder negativen Ionen haben; die wahre Ladung des Teilchens wird sich im Laufe des Aufbaues stets ändern, sowohl der absoluten Größe wie dem Vorzeichen nach, wie leicht einzusehen. Daß in dem Augenblick, wo der

Vorgang gerade sein Ende erreicht, also das Wachstum gerade aufhört, die wahre Ladung Null ist, ist an und für sich nicht notwendig. Im Gegenteil, wir werden sehen, daß die Stabilität nur bei einer sowohl der Größe wie dem Vorzeichen nach bestimmten Ladung vorhanden ist. Diese Ladung wird hauptsächlich von der Art und Konzentration aller in der Lösung vorhandenen Ionen bestimmt. Die genaue Form der Stabilitätsbedingungen kann erst in den späteren Abschnitten abgeleitet werden. Hier wollen wir nur feststellen, daß die Oberfläche des Teilchens im Gleichgewicht eine bestimmte Flächenladung ω besitzt.

Da nun die Lösung insgesamt elektrisch neutral ist, muß die Elektrizitätsmenge — ω irgendwie in der Umgebung des Teilchens angehäuft sein. Damit ist in der Tat eine kugelflächenförmige elektrische Doppelschicht gegeben, welche das dispergierte Teilchen umgibt. Die wahre Ladung der Micelle bildet die „innere Belegung“, die Ansammlung der entgegengesetzt geladenen Ionen, die „äußere Belegung“.

Diese elektrische Doppelschicht stellt offenbar eine gewisse Energie dar, welche, allgemein ausgedrückt, um so größer ist, auf je kleineren Raum dieselbe Ladungsmenge zusammengedrängt ist. Schon daraus ist qualitativ ersichtlich, daß diese Doppelschicht einer Vereinigung der Teilchen, also einer Verminderung der Oberfläche hinderlich ist. Sie wirkt in entgegengesetztem Sinne als die van der Waalsschen Kräfte. Will man diese Gegenkraft mathematisch ausdrücken, so muß man zunächst den Aufbau der Doppelschicht genauer kennen. Dies soll im folgenden geschildert werden.

Was die innere Belegung betrifft, so ist sie sicherlich viel schmaler als die äußere, welche, wie gezeigt wird, verhältnismäßig dick sein kann. Wir vereinfachen demnach den Sachverhalt, indem wir die innere Belegung flächenhaft auffassen. Es ist wahrscheinlich, daß sie aus einer Molekelschicht besteht, daß also die Dicke monomolekular ist. Der Ansatz der flächenhaften Belegung ist streng mathematisch unrichtig, berechtigt ist er nur im Verhältnis zur äußeren Belegung. Das Potential dieser Fläche sei φ_0 .

Die äußere Belegung ist aus den entgegengesetzt geladenen Ionen der Lösung aufgebaut, und zwar in einem Mengenverhältnis, wie sie in der Lösung vorhanden sind. Was für uns hier besonders in Betracht fällt, ist sozusagen der geometrische Bau dieser

räumlich ausgedehnten Belegung. Dieses Problem ist zuerst von Gouy⁸⁾ behandelt worden [siehe auch eine Arbeit des Verfassers]⁹⁾.

§ 6. Ganz allgemein wird man zwei Beziehungen zwischen dem Potential in einem Punkte φ , der räumlichen Ladungsdichte ρ und den Koordinaten daselbst aufstellen können, so daß beide in Abhängigkeit von den Koordinaten und Grenzbedingungen zu ermitteln sind. Die eine Beziehung ist die Poissonsche Gleichung

$$\Delta \varphi = - \frac{4 \pi \rho}{\epsilon} (12)$$

Die zweite ergibt sich nach dem Boltzmannschen Theorem, wenn man bedenkt, daß

$$\rho = \sum F c (13)$$

(F = Faradaysche Zahl, c = Ionenkonzentration in Mol/ccm) und in diesem Ausdruck die Werte für c :

$$c = c_0 e^{-\frac{\varphi F}{RT}}$$

(c_0 = Konzentration für $\varphi = 0$) einsetzt. Wir beschränken uns zunächst auf die Gegenwart eines einwertigen Salzes, so daß

$$\rho = F c_0 \left(e^{-\frac{\varphi F}{RT}} - e^{\frac{\varphi F}{RT}} \right) = - 2 F c_0 \text{Sin} \frac{\varphi F}{RT}.$$

Eliminiert man aus dieser letzten Gleichung und (12) ρ , so resultiert eine Differentialgleichung für φ in Abhängigkeit von den Koordinaten:

$$\Delta \varphi = \frac{8 \pi F c_0}{\epsilon} \text{Sin} \frac{\varphi F}{RT} = a \text{Sin} \alpha \varphi$$

(falls $a = \frac{8 \pi F c_0}{\epsilon}$ und $\alpha = \frac{F}{RT}$).

Da wir es mit einer kugelschalenförmigen Doppelschicht zu tun haben, empfiehlt sich die Einführung von Kugelkoordinaten. Wegen der symmetrischen Anordnung werden alle Differentialquotienten nach den zwei Winkelkoordinaten verschwinden, so daß nur die Ableitungen nach dem Radius r übrigbleiben. Für diesen speziellen Fall wird der Differentialausdruck:

$$\Delta \varphi = \frac{d^2 \varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d \varphi}{dr} \equiv \ddot{\varphi} + \frac{2}{r} \dot{\varphi}$$

und die Differentialgleichung selbst:

$$\ddot{\varphi} + \frac{2}{r} \dot{\varphi} = a \text{Sin} \alpha \varphi (14)$$

In dieser Form läßt sich die Gleichung nicht in endlicher Form integrieren, man kennt aber zwei angenäherte Lösungen, mit denen man vollständig auskommt.

a) Beschränkt man sich auf Werte des Potentials

$$\varphi < \frac{1}{\alpha},$$

dann läßt sich der $\mathfrak{S}\text{in}$ durch das Argument ersetzen; man hat

$$\ddot{\varphi} + \frac{2}{r} \dot{\varphi} = a\alpha\varphi$$

und die Lösung derselben ist:

$$\varphi = \frac{A}{r} e^{-\beta r} + \frac{A'}{r} e^{\beta r},$$

falls $\beta = \sqrt{a\alpha}$. Nimmt man das Potential in der Flüssigkeit ($r = \infty$) zu Null an, so muß $A' = 0$ sein und es bleibt

$$\varphi = \frac{A}{r} e^{-\beta r} \dots \dots \dots (15)$$

b) Noch einfacher und vielfach brauchbarer ist die Lösung für den Fall, daß der Radius der Micelle groß ist im Verhältnis zur Dicke der äußeren Belegung, was häufig wohl zutreffen wird. Wir haben dann in erster Näherung ein eindimensionales Problem, der Differentialausdruck wird zu:

$$\Delta\varphi = \frac{d^2\varphi}{dr^2} \equiv \ddot{\varphi},$$

die Differentialgleichung zu

$$\ddot{\varphi} = a\alpha\varphi$$

und die Lösung lautet:

$$\mathfrak{I}g \frac{\alpha\varphi}{4} = A e^{-\beta r} + A' e^{\beta r}$$

bzw. dem obigen analog

$$\mathfrak{I}g \frac{\alpha\varphi}{4} = A e^{-\beta r} \dots \dots \dots (16)$$

Für viele Fälle werden sogar beide Vereinfachungen gleichzeitig gestattet sein, wodurch die Lösung in

$$\varphi = A e^{-\beta r}$$

übergeht.

§ 7. Wir wollen zuerst die Lösung a) näher betrachten. Sie enthält eine Integrationskonstante A , welche offenbar durch die vorhin angegebene Größe ω bestimmt ist. Man hat nämlich aus (15) durch einmaliges Differenzieren

$$\dot{\varphi} = - \left(\frac{1}{r} + \beta \right) \varphi$$

und für die Grenzfläche

$$\dot{\varphi}_0 = - \left(\frac{1}{r_0} + \beta \right) \varphi_0,$$

falls der Radius der Micelle mit r_0 bezeichnet wird. Nun muß die elektrische Kraft, also $-\dot{\varphi}_0$, in einem Kondensator von der Flächenladung ω die Beziehung erfüllen

$$-\dot{\varphi}_0 = \frac{4\pi\omega}{\varepsilon}.$$

Daher

$$\omega = \frac{\varepsilon}{4\pi} \left(\frac{1}{r_0} + \beta \right) \varphi_0 \dots \dots \dots (17)$$

Diese Beziehung gestattet die Berechnung des Potentials des Teilchens aus der Flächenladung der Micelle und der Konzentration c_0 in der Lösung. Aus der Kombination von (17) mit (15) ergibt sich dann die Integrationskonstante zu

$$A = \frac{4\pi r_0 e^3 r_0}{\varepsilon \left(\frac{1}{r_0} + \beta \right)} \omega,$$

wird also für ein gegebenes r_0 durch ω bestimmt.

Da zur Berechnung der Energie der Doppelschicht die Größen ω und φ_0 maßgebend sind, genügt es für diesen Zweck, die diffuse Doppelschicht durch eine ideale von der Spannung φ_0 und der Dichte ω zu ersetzen. Die Dicke d dieser idealen Doppelschicht ist leicht zu berechnen. Man hat nämlich für einen Kugulkondensator

$$\varphi_0 = \frac{4\pi r_0^2 \omega}{\varepsilon} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_0 + d} \right) \dots \dots \dots (18)$$

Setzt man in diese Gleichung ω aus (17) ein, so ergibt sich eine Identität, welche die Bedingungsgleichung

$$d = \frac{1}{\beta} \dots \dots \dots (19)$$

liefert. Dieselbe besagt, daß die Dicke der Doppelschicht von der Flächenladung unabhängig und der Quadratwurzel aus der Konzentration der Lösung umgekehrt proportional ist.

Zu einem anderen Ausdruck gelangt man, falls dieselbe Betrachtung auf den Fall b) angewendet wird. Es zeigt sich, daß die Dicke für größere Flächenladungen von derselben abhängig wird. Wir bilden wieder den ersten Differentialquotienten:

$$\dot{\varphi} = -2 \sqrt{\frac{a}{\alpha}} \text{Sin} \frac{\alpha \varphi}{2}$$

bzw.
$$\dot{\varphi}_0 = -2 \sqrt{\frac{a}{\alpha}} \text{Sin} \frac{\alpha \varphi_0}{2}$$

und
$$\omega = \frac{\varepsilon}{2\pi} \sqrt{\frac{a}{\alpha}} \text{Sin} \frac{\alpha \varphi_0}{2}.$$

Vergleicht man wieder diese Beziehung mit (18), so ergibt sich

$$d = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{a}} \frac{\varphi_0}{\text{Sin} \frac{\alpha \varphi_0}{2}} \dots \dots \dots (20)$$

Die Abhängigkeit von der Konzentration ist eine eben solche wie in (19). Für kleine Werte von φ_0 geht (20), wie ersichtlich, in (19) über, für größere Potentiale (und Flächenladungen) nimmt aber der Nenner stärker zu, als der Zähler, so daß die Dicke dementsprechend mit zunehmender Flächenladung abnimmt. Da aber die in Wirklichkeit vorkommenden Spannungen der Bedingung

$$\varphi_0 < \frac{1}{\alpha}$$

häufig genügen, so kommt man auch mit (19) gut aus. [Zu bedenken ist auch noch, daß (20) streng nur für größere Radien gültig ist, die Abhängigkeit der Dicke von der Flächenladung wird aber wohl auch für kleinere Radien ein ähnliches sein.]

Wir können noch nachträglich die Bedingung für die Gültigkeit der Lösung b) mathematisch formulieren. Hierbei müssen wir uns allerdings durchweg an kleine Potentialwerte halten, was aber die Allgemeingültigkeit der abzuleitenden Bedingungsgleichung, welche sich auf den Übergang der dreidimensionalen zur ein-

dimensionalen Betrachtung bezieht, nicht beeinflussen wird. Ist nämlich

$$\varphi_0 < \frac{1}{\alpha},$$

so geht der Ausdruck für ω im Falle b) über in

$$\omega = \frac{\varepsilon \beta \varphi_0}{4 \pi}.$$

Man sieht, daß (17) dann in die letzte Gleichung übergeht, falls

$$r_0 \gg \frac{1}{\beta}.$$

Diese Beziehung wird erfüllt, wenn entweder der Micellenradius groß ist, oder aber die Konzentration c_0 (und damit β) einen gewissen Wert übersteigt. Mit anderen Worten: Der Micellenradius soll im Verhältnis zur durchschnittlichen Ionenentfernung im Lösungsmittel eine gewisse Größe überschreiten.

Interessant ist noch, daß (17) für

$$r_0 \ll \frac{1}{\beta}$$

in einen anderen Grenzfall, nämlich

$$\omega = \frac{\varepsilon \varphi_0}{4 \pi r_0}$$

übergeht, also in die gewöhnliche Gleichung der Elektrostatik für eine geladene Kugel. Dies gilt, wenn der Micellenradius im Verhältnis zur Ionenentfernung klein ist, dann befindet sich gewissermaßen die äußere Belegung in unendlicher Entfernung.

Wir wollen nun die abgeleiteten Beziehungen durch einige Zahlenbeispiele beleuchten. Rechnet man in absoluten Einheiten, so ist

$$a = 9 \cdot 10^{13} c_0$$

und

$$\alpha = 1,2 \cdot 10^4.$$

Für die Umrechnung der Konzentration: Mol/Liter = C in absolute Mol/ccm gilt:

$$c_0 = 10^{-3} C.$$

φ ist auch absolut zu zählen, es gilt:

$$\varphi_0 = 3,3 \cdot 10^{-6} V_0,$$

wenn V_0 die Spannung in Millivolt bedeutet. Für die Gültigkeit der Lösung a) hat man

$$\varphi_0 < 8,3 \cdot 10^{-5}$$

oder

$$V_0 < 25.$$

Da Potentiale von 50 Millivolt als Durchschnittswert gelten, so wird Lösung a) meist eine gewisse Korrektur benötigen. Betrachten wir als Beispiel Micellen vom Radius 10^{-6} cm in einer 0,001 molaren Lösung von einem Potential von 25 Millivolt. Dann ist nach Fall a)

$$\omega = 1,1 \cdot 10^8.$$

Dies würde einer Flächendichte von $2,2 \cdot 10^{12}$ einwertigen Ionen entsprechen. Da die Flächendichte von Atomen in festen Stoffen von der Größenordnung 10^{15} ist, so würde das heißen, daß nur jedes fünfhundertste Atom an der Oberfläche durch ein Ion ersetzt ist. Eine Micelle würde an ihrer Oberfläche 28 Ionen tragen. Die Dicke der Doppelschicht ist 10^{-6} cm. Lösung b) wäre also hier nicht anwendbar, da der Radius der Dicke der Doppelschicht eben gleich ist.

Zum Schluß stellen wir den Ausdruck für die Energie einer Doppelschicht auf. Gleichung (18) lautet umgeformt:

$$\varphi_0 = \frac{4 \pi r_0 d \omega}{\varepsilon(r_0 + d)}.$$

Demnach ist die Energie pro Flächeneinheit

$$U = \frac{2 \pi r_0 d \omega^2}{\varepsilon(r_0 + d)} \dots \dots \dots (21)$$

Für d) ist hier sein Wert aus (19) oder (20) einzusetzen. Nimmt man an, daß ω und somit auch d nur von der Art und Konzentration der in der Lösung vorhandenen Ionen (bei gegebener Kolloidsubstanz) abhängt, so wird die elektrische Energie der Micellen nur noch von der Größe derselben bestimmt. Im Gleichgewichtszustand, der sich in einer kolloiden Lösung ausbildet, wird also die Größe der Teilchen eine wichtige Rolle spielen. Schon jetzt ist vorauszusehen, daß der Radius durch die Gleichgewichtsbedingungen bestimmt wird. Dies soll aber erst in Abschnitt IV gezeigt werden, nachdem wir auch den dritten ausschlaggebenden Faktor erörtert haben.

III. Die Hydratation der Micellen.

§ 8. Wir behandeln nun das dritte für das Gleichgewicht der Kolloide ausschlaggebende Moment. Es handelt sich zunächst darum, daß bisher eine Wechselwirkung zwischen den Teilchen und dem umgebenden Wasser nicht berücksichtigt worden ist, obwohl dieselbe sicher eine wichtige Rolle spielt. Was die gegenseitige Anziehung der Molekeln der Micelle und derjenigen des Wassers betrifft, so tritt dies offenbar an der Grenzfläche zur Wirkung. Derselben kann einfach so Rechnung getragen werden, daß wir nicht von Oberflächenspannung der Teilchen schlechthin, sondern von ihrer Oberflächenspannung gegen Wasser reden werden. Dieselbe kann theoretisch ebenso abgeleitet werden, wie für eine flüssige Phase gegen die Dampfphase. Bei der Integration an der Grenze sind beide Arten von Molekeln in Rechnung zu ziehen und es ergibt sich so eine Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von den Di- und Quadrupolmomenten der beiden Molekelarten, ferner von den drei kürzesten Entfernungen der beiden Molekeln (je unter sich und gegenseitig genommen).

Wir berühren hier ein sehr interessantes und noch nicht ganz geklärtes Problem, nämlich die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen von den Einzelwerten der beiden Phasen gegen Dampf. Der Zusammenhang ist keineswegs einfach, die Einzelwerte allein bestimmen die Grenzspannung keineswegs. Es tritt vielmehr ein Faktor hinzu, der spezifisch von den beiden Phasen abhängt und von den Einzelwerten nicht bestimmt wird. Aus den angegebenen Andeutungen läßt sich entnehmen, daß als dieser neue Faktor die gegenseitige kürzeste Entfernung der beiden Molekelarten betrachtet werden kann. Wenn auch nämlich die d -Werte für die beiden Molekeln für sich gegeben sind, so braucht aus Gründen der Molekelkonfiguration d für die gegenseitige Annäherung nicht etwa ein Mittelwert aus den beiden Einzelwerten zu sein. Wie dem auch sei, für das Gleichgewicht der Kolloide kommt es auf die Grenzflächenspannung zwischen Micelle und Wasser an, eine Größe, welche in vielen Fällen leider experimentell nicht unmittelbar zugänglich ist.

Wir wollen noch diesen Gedanken ein wenig mathematisch verfolgen. Die Grenzflächenspannung zwischen Micelle und Wasser ließe sich folgenderweise ermitteln. Wir wollen die auf die Micellensubstanz bezüglichen Größen mit dem Index 1, auf das Wasser bezügliche mit dem Index 2 versehen. Damit ist zugleich der Ausdruck verallgemeinerungsfähig. Die Energie pro Grenzflächeneinheit setzt sich aus drei Termen zusammen. Erstens hat man die Energie für die eine Phase

$$\frac{\pi k_1 c_1^2}{(n-4) d_1^{n-4}},$$

zweitens die für die zweite Phase

$$\frac{\pi k_2 c_2^2}{(n-4) d_2^{n-4}}.$$

Diese beiden sind zu addieren. Von der Summe ist als dritter Term die gegenseitige Absättigung abzuziehen. Es ist unschwer einzusehen, daß dieselbe durch sinngemäße Anwendung der im ersten Abschnitt gegebenen Rechnungsmethode sich zu

$$\frac{2 \pi k_{12} c_1 c_2}{(n-4) d_{12}^{n-4}}$$

ergibt, wobei sich der Index 12 auf die gegenseitigen Größen bezieht. d_{12} ist die vorhin erwähnte von d_1 und d_2 vollständig unabhängige Größe. Führen wir nun die Dipoltheorie ein, so wird gemäß Gleichung (11) die Grenzflächenspannung

$$\gamma = \frac{2 \pi N^3}{9 R T} \left(\frac{m_1^4 c_1^2}{M_1^2 d_1^2} + \frac{m_2^4 c_2^2}{M_2^2 d_2^2} - \frac{2 m_1^2 m_2^2 c_1 c_2}{M_1 M_2 d_{12}^2} \right) \quad (22)$$

Ist der dritte Term (durch entsprechende Maximierung von d_{12}) größer als die Summe der ersten beiden, so ist γ negativ, die beiden Phasen sind mischbar. Ist dagegen der dritte Term kleiner als die Summe der ersten beiden (wenn nämlich d_{12} einen gewissen Wert nicht unterschreitet), dann ist γ positiv. Es ist recht bemerkenswert, wie die gegenseitige Anziehung zweier Stoffe sich dann dem Galitzinschen geometrischen Mittel nähert, wenn $d_{12} \sim \sqrt{d_1 d_2}$. Da letztere Bedingung keineswegs erfüllt zu sein braucht, ist die häufige Abweichung von obiger Regel erklärlich. Durch Einführung der Größe d_{12} wird die gegenseitige spezifische Einwirkung zweier Stoffe natürlich nicht erschöpft, allerdings

läßt die im 1. Abschnitt dargestellte einfache elektrische Theorie der van der Waalsschen Kräfte keine weitere spezifische Größe aufkommen.

§ 9. Damit ist aber die Hydratationsfrage noch nicht erledigt. Denn wir sahen ja, daß die Grenzfläche eine Anzahl Ionen enthält. Dadurch ist der Kreis der Betrachtungen wesentlich erweitert. Während im ersten Abschnitt die Kräfte zwischen elektrisch neutralen Gebilden erörtert sind, kamen im zweiten Abschnitt die Kräfte in der Doppelschicht, also zwischen elektrisch geladenen Gebilden hinzu. Das wir in diesem dritten Abschnitt die Kräfte zwischen neutralen und geladenen Gebilden betrachten, ist nicht bloß eine Folge der Systematik, vielmehr tragen wir dadurch den tatsächlichen Verhältnissen Rechnung. Denn die Kräfte, welche zwischen den freien Ionen der Micelle und den Wassermolekeln herrschen, sind, wie dies von Freundlich und auch von Kruyt besonders betont wird, für die Stabilitätsverhältnisse von großer Bedeutung.

Es ist sehr leicht möglich, daß der Unterschied zwischen den sogenannten hydrophoben und hydrophilen Solen hauptsächlich davon herrührt, daß die zweite Gruppe eine starke Neigung zur Ionisation zeigt, wodurch infolge der soeben erwähnten Wechselwirkung eine starke Hydratation der Grenzfläche eintritt. Wie im 4. Abschnitt gezeigt wird, bestehen die Ladungen nicht bloß aus den Eigenionen, sondern häufig durch Adsorption aus allen in der Lösung noch vorhandenen Ionen. Neigt ein Stoff stark zu Eigenionenbildung, wie z. B. das Odénsche Schwefelsol, so hält er an dieser Ladung fest und die Stabilität ist eine beträchtliche. Hat die Micelle wie z. B. das Weimarnsche Schwefelsol keine Eigenionen, sondern erhält sie die Ladung bloß durch Adsorption, so wird diese Ladung als etwas rein äußerliches leicht durch alle möglichen Elektrolyte verringert, die Stabilität daher eine geringe.

Die diesen Vorgängen zugrunde liegende Ionenhydratation soll nun gesondert untersucht werden. Sie ist nicht nur in diesem Zusammenhang, sondern auch in sonstigen Hinsichten von Belang, so werden wir z. B. im Abschnitt über Kataphorese die diesbezüglichen Untersuchungen verwerten.

Daß eine starke Wechselwirkung zwischen Ion und Lösungsmittel existiert, ist schon lange bekannt. Die meisten Experi-

mentaluntersuchungen gingen von dem Wassertransport im Laufe der Elektrolyse aus, welcher eben durch Mitschleppen der Wassermolekeln durch die Ionen hervorgerufen wird. Damit im Zusammenhang stehen die Untersuchungen von Lorenz und Born¹⁰⁾ bezüglich der „elektrodynamischen Ionenwanderung“, welche eine Hydratation der Ionen berücksichtigt. Aber auch viele statische Erscheinungen lassen sich darauf zurückführen. Die Löslichkeit der Einzelionen, welche für die Löslichkeit der Elektrolyte, für die Beeinflussung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels, für die elektrolytische Lösungstension der Ionen und somit für die Grenzflächenpotentiale in Betracht zu ziehen ist, ist weitgehend von der Hydratation abhängig. Sehr viele Beobachtungen sprechen dafür, daß die Löslichkeit einer Molekelart durch Übergang in den ionisierten Zustand bedeutend zunimmt [siehe z. B. Michaelis]¹¹⁾. Wenn auch dies durch eine Art Hantzschsche Umwandlung begünstigt werden kann, so liegt doch kein Zweifel daran, daß das Hinzutreten der freien Ladung die Anziehung der Wassermolekeln in bedeutend stärkerem Maße bewirkt, als die sonst vorhandenen Di- oder Quadrupolmomente.

Diese Anziehung ist bis vor kurzem mathematisch in nicht allzu glücklicher Weise behandelt worden. Man gab für die verschiedenen Ionen Verhältniszahlen an, welche ein relatives Maß für die von einem Ion gebundene Anzahl Wassermolekeln bedeuten sollten. Nun kann von einer Art stöchiometrischer Bindung in diesem Zusammenhang nicht die Rede sein und deshalb auch nicht von einer Anzahl der gebundenen Molekeln. Vielmehr werden letztere einfach durch das elektrische Feld gerichtet. Die Wirkung nimmt, wie ersichtlich, rasch mit der Entfernung vom Ionenmittelpunkt ab. Die Größe, welche als Maß für die Hydratation gilt, ist rationellerweise die Änderung der potentiellen Energie, welche eintritt, wenn ein Ion vom Vakuum in das Lösungsmittel hineingebracht wird. Diese Energieänderung ist offenbar identisch mit der maximalen Arbeit bei der Lösung des Ions. Die maximale Arbeit für einen Elektrolyten ergibt sich dann additiv aus den beiden Einzelarbeiten. Zu berücksichtigen ist noch allerdings, daß es sich hier um einen gedachten Teilprozeß des Lösungsvorgangs handelt, nämlich das Hereinbringen der Einzelionen aus dem Vakuum. Diesem Vorgang muß offenbar das Zerteilen des Kristalls in Einzelionen vorausgehend gedacht

werden, ein Vorgang, dessen maximale Arbeit auf Grund der Bornschen Kristallgitterpotentiale zu berechnen ist. Auf diesem Wege gewinnt also die Energieänderung, die hier ins Auge gefaßt wird, eine reale Verknüpfung mit den tatsächlichen Verhältnissen.

Es ist zunächst von Born¹²⁾ eine einfache und im Grunde richtige Darstellung dieser Energieänderung gegeben. Er berücksichtigt das Wasser als ein Medium von bestimmter Dielektrizitätskonstante und ermittelt die maximale Arbeit der Hydratation, die wir mit H bezeichnen wollen, aus den Grundsätzen der Elektrostatik. Verfasser hat dann darauf hingewiesen¹³⁾, daß diese Darstellung wohl etwas zu einfach sein dürfte und daß man in Anbetracht der hohen Feldstärken, die in der Nähe eines Ions herrschen, von der molekularkinetischen Theorie der elektrischen Polarisierung ausgehen muß.

§ 10. Da wir schon im 1. Abschnitt von der Langevinschen Gleichung, als Ausdruck einer solchen Theorie Gebrauch machten und hier sie wieder benötigen, sei sie kurz abgeleitet. Sie geht von der Vorstellung aus, daß die Molekeln des Dielektrikums feste Dipolmomente haben, die in einem äußeren Felde gerichtet werden. Für genügend große Felder werden alle Momente in die Feldrichtung gestellt und ein weiteres Anwachsen der Polarisierung ist nicht mehr möglich. Die Dielektrizitätskonstante muß in diesem Bereich 1 geworden sein.

Ist der Winkel zwischen Feldstärke \mathcal{E} und der Richtung der Dipolachse φ , so ist die potentielle Energie des Dipols:

$$- m_0 \mathcal{E} \cos \varphi$$

und, da der dem Raumwinkel φ entsprechende differentielle Winkel $2\pi \sin \varphi d\varphi$ ist, die Anzahl der dem Winkel φ entsprechenden Dipole in der Volumeinheit nach dem Boltzmannschen Prinzip

$$2\pi K \sin \varphi d\varphi e^{-\frac{Nm_0 \mathcal{E} \cos \varphi}{RT}}.$$

Zur Abkürzung setzen wir

$$\frac{Nm_0 \mathcal{E}}{RT} = x,$$

$$- \cos \varphi = y.$$

Dann wird obige Anzahl

$$2\pi K e^{-xy} dy.$$

Während sich die Konstante K aus der Gesamtzahl der Molekeln in der Volumeinheit gemäß

$$\frac{cN}{M} = 2\pi K \int_{-1}^{+1} e^{-xy} dy = 4\pi K \frac{\text{Sin } x}{x}$$

zu

$$K = \frac{cN}{4\pi M} \frac{x}{\text{Sin } x}$$

bestimmt, ergibt sich das gesamte Dipolmoment zu

$$\mathfrak{P} = -2\pi K m_0 \int_{-1}^{+1} e^{-xy} y dy = 4\pi K m_0 \left(\frac{\text{Cos } x}{x} - \frac{\text{Sin } x}{x^2} \right).$$

K eingesetzt, hat man

$$\mathfrak{P} = \frac{cNm_0}{M} \left(\text{Ctg } x - \frac{1}{x} \right) \dots \dots \dots (23)$$

Dies ist die Langevinsche Funktion. Für kleine Werte des Arguments x bzw. der Feldstärke \mathfrak{E} ist der Ctg durch seinen Näherungswert

$$\text{Ctg } x = \frac{x}{3} + \frac{1}{x}$$

zu ersetzen, so daß man hat

$$\mathfrak{P} = \frac{cNm_0x}{3M} = \frac{cN^2m_0^2\mathfrak{E}}{3MRT}.$$

Dies gilt etwa bis $x < 1$, oder

$$\mathfrak{E} < \frac{RT}{m_0N}.$$

Für κ hat man:

$$\kappa = \frac{cN^2m_0^2}{3MRT}$$

und auf eine Molekel bezogen

$$\frac{Nm_0^2}{3RT}.$$

Diese letzten Gleichungen sind im 1. Abschnitt [Gleichung (9)] schon verwertet worden. Daß κ und damit ϵ eine von der Feldstärke unabhängige Konstante ist, wird durch diese Theorie gut erklärt. Allerdings bedarf sie für viele Stoffe, besonders solche, die keine Dipol-, sondern nur Quadrupolmomente besitzen, eine Erweiterung im Sinne von Debye, wie dies am Ende des 1. Abschnittes erörtert wurde. Für ausgesprochene Dipolstoffe, wie

z. B. Wasser, dürfte diese Theorie ausreichen, womit nicht gesagt werden soll, daß sie unter Umständen auch hier in obigem Sinne nicht ausgedehnt werden sollte. Für Werte $x > 1$ steigt die Kurve $\mathfrak{P}(\mathfrak{G})$ nicht mehr linear, sie bleibt gegen die Abszissenachse zurück. Von $x \sim 3$ ab ist der $\mathfrak{G}\mathfrak{t}\mathfrak{g} = 1$ und man hat einfach

$$\mathfrak{P} = \frac{cNm_0}{M} \left(1 - \frac{1}{x}\right),$$

so daß \mathfrak{P} alsbald seinen Grenzwert $\frac{cNm_0}{M}$ erreicht. Dies muß offenbar das Moment der Volumeinheit sein, wenn alle Dipole in die Richtung von \mathfrak{G} gestellt sind. κ , als der Differentialquotient der Funktion $\mathfrak{P}(\mathfrak{G})$, nimmt von seinem Anfangswert bis Null ab, dementsprechend nimmt die Dielektrizitätskonstante von ϵ auf 1 ab.

§ 11. Auf Grund dieser Theorie ist es nun ein Leichtes, die Hydratationsarbeit eines Ions zu ermitteln. Die Energie des elektrostatischen Feldes bei gegebener Verteilung der wahren Ladungen beträgt pro Volumeinheit $\frac{\mathfrak{D}^2}{8\pi}$ (\mathfrak{D} = elektrische Verschiebung). Ändert sich nun das Dielektrikum, indem die Dielektrizitätskonstante von 1 auf ϵ steigt, so beträgt, bei festgehaltener Verteilung der wahren Ladungen, die Energie derselben Volumeinheit $\frac{\mathfrak{D}\mathfrak{G}}{8\pi}$. Streng genommen gilt für die Energie allgemein

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{\mathfrak{D}} \mathfrak{G} d\mathfrak{D}$$

und dieser Ausdruck geht nur für $\epsilon = konst$ in $\frac{\mathfrak{D}\mathfrak{G}}{8\pi}$ über. Um aber die Rechnung nicht zu sehr zu komplizieren, wollen wir trotz der Inkonstanz von ϵ von letzterem Ausdruck ausgehen. Die Energieänderung beträgt daher

$$\frac{\mathfrak{D}\mathfrak{G} - \mathfrak{D}^2}{8\pi}.$$

Wegen

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{D} - 4\pi\mathfrak{P}$$

wird dies zu

$$- \frac{\mathfrak{D}\mathfrak{P}}{2}.$$

Um diese Größe für ein Ion zu berechnen, braucht man sie zunächst für eine Kugelschale vom Radius r , der Dicke dr und dem Ion als Mittelpunkt zu kennen. Sie beträgt

$$- 2 \pi r^2 \mathfrak{D} \mathfrak{P} dr.$$

Ist das Ion n -wertig, so gilt

$$\mathfrak{D} = \frac{ne}{r^2}$$

(e = elektrisches Elementarquantum), also die Energie der Kugelschale:

$$- 2 \pi ne \mathfrak{P} dr.$$

Der absolute Betrag dieses Ausdrucks nach dem Radius integriert, ergibt die Hydratationsarbeit einer Molekel. Zu besprechen bleibt noch die obere und die untere Grenze. Als obere Grenze kann man einfach ∞ setzen. Als untere ist die kürzeste Entfernung zwischen dem Ionmittelpunkt und einem Dipolmoment des Lösungsmittels einzusetzen. Da letzteres in der Mitte der Molekel gedacht werden kann, so kommt die Summe der Radien des Ions und der Molekel in Betracht. Gemäß Gleichung (3) berechnet sich speziell für Wasser $d = 3,1 \cdot 10^{-8}$ cm, also der Radius $= 1,5 \cdot 10^{-8}$. Ist derselbe für das Ion r_0 , so ist hiermit, wenn man die Arbeit mit H bezeichnet und sie auf ein Mol bezieht,

$$H = 2 \pi ne N \int_{r_0 + 1,5 \cdot 10^{-8}}^{\infty} \mathfrak{P} dr \dots \dots \dots (24)$$

Um das Integral in endlicher Form hinschreiben zu können, bedürfte es der Kenntnis der Funktion $\mathfrak{P}(r)$. Diese Funktion ist uns zwar bekannt, jedoch nicht explizite. Man muß sich also im allgemeinen mit einer graphischen Darstellung begnügen, auf Grund deren es möglich ist, recht brauchbare angenäherte Formeln zu erhalten.

Da
$$\mathfrak{E} + 4 \pi \mathfrak{P} = \frac{ne}{r^2} \dots \dots \dots (25)$$

so ist $\mathfrak{P}(r)$ gegeben, falls $\mathfrak{P}(\mathfrak{E})$ bekannt ist. Aber eben diesen letztgenannten Zusammenhang liefert uns die Gleichung (23), wenn man berücksichtigt, daß die darin vorkommende Feldstärke \mathfrak{E} nicht identisch mit der Feldstärke der Gleichung (25) ist. In Gleichung (23) ist nämlich die gesamte auf die Dipole wirkende elektrische Kraft gemeint; diese besteht aber aus zwei Gliedern,

nämlich erstens der äußeren Feldstärke \mathcal{E} der Gleichung (25) und zweitens der inneren, von den übrigen Dipolen herrührenden Feldstärke. Diese beträgt aber in erster Näherung $\frac{4\pi\mathfrak{P}}{3}$ (siehe z. B. die Begründung von Abraham¹⁴), weshalb also in Gleichung (23) zu setzen ist

$$x = \frac{m_0 N}{RT} \left(\mathcal{E} + \frac{4\pi\mathfrak{P}}{3} \right).$$

Auf diese Weise ist $\mathfrak{P}(r)$ unschwer zu erhalten. Wir haben die Rechnung für Wasser durchgeführt und die Funktion $\mathfrak{P}(r)$ graphisch aufgetragen. Hierzu war bloß die Kenntnis von m_0 nötig. Dasselbe erhält man aus der Dielektrizitätskonstante in genau derselben Weise, wie dies für Äthylalkohol am Ende des ersten Abschnittes gezeigt wurde. Man hat dann $m_0 = 0,9 \cdot 10^{-18}$. In der Fig. 6 ist die Funktion für $n = 1, 2$ und 3 aufgetragen. An den Kurven ist zu bemerken, daß sie für kleinere Feldstärken, wo Gleichung (23) in die lineare Form übergeht, auch eine einfache Form annehmen, nämlich

$$\mathfrak{P} = \frac{3,75 \cdot 10^{-11} n}{r^2}.$$

Und zwar gilt diese Beziehung für $n = 1$ für $r > 6 \cdot 10^{-8}$, für $n = 2$ für $r > 8 \cdot 10^{-8}$ und für $n = 3$ für $r > 1 \cdot 10^{-7}$. Die Theorie von Born, welche die Gültigkeit dieser Gleichung bis zu den kleinsten Radien voraussetzt, ist also in diesem Gebiet nicht mehr ganz richtig.

Wie ermittelt man nun aus diesen Kurven H ? Einfach auf Grund der Gleichung (24). Die Fläche, welche von der Kurve, der Abszissenachse und der dem Abszissenpunkt $r_0 + 1,5 \cdot 10^{-8}$ entsprechenden Ordinate begrenzt wird, ergibt mit dem Faktor $2\pi n e N = 1,82 \cdot 10^{16} n$ multipliziert: H . Bis zu den Radien $6 - 10 \cdot 10^{-8}$ ist

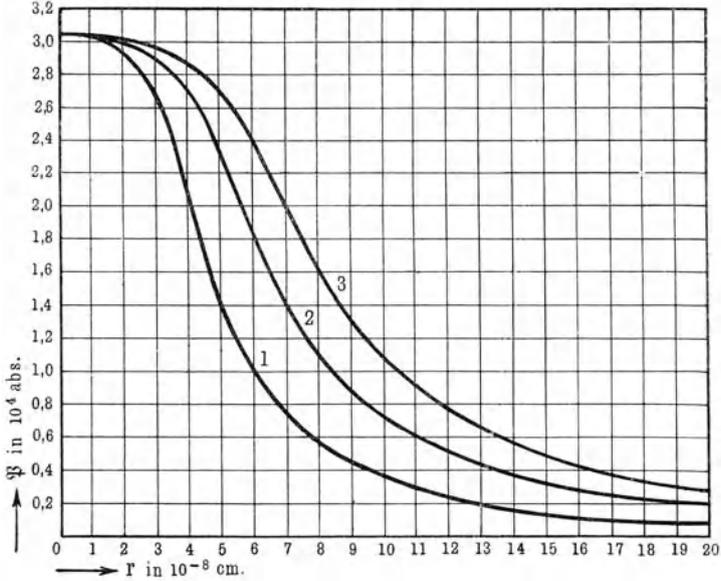
$$H = \frac{6,83 \cdot 10^4 n^2}{r},$$

so daß die graphische Auswertung erst von diesem Punkte aus erfolgen muß.

Die vorhin erwähnten Näherungsformeln werden dadurch erhalten, daß die Kurvenstücke, welche in Betracht kommen, in erster Näherung linear verlaufen. Der kleinste in Betracht

kommende Ionenradius ist etwa $1 \cdot 10^{-8}$, so daß der kleinste $r = 2,5 \cdot 10^{-8}$. Die Kurvenstücke, die von hier aus nach rechts verlaufen, sind wie ersichtlich geradlinig, und zwar für $n = 1$ bis $r = 5 \cdot 10^{-8}$, für $n = 2$ bis $r = 4 \cdot 10^{-8}$ und für $n = 3$ bis

Fig. 6.



$r = 5 \cdot 10^{-8}$. Infolgedessen sind die entsprechenden Integrale ganze rationale Funktionen zweiten Grades bezüglich r und wegen $r_0 = r - 1,5 \cdot 10^{-8}$ auch bezüglich r_0 . Dementsprechend lautet die Formel für $n = 1$

$$H = 2,92 \cdot 10^{12} - 6,36 \cdot 10^{19} r_0 + 5,45 \cdot 10^{26} r_0^2 \dots \quad (26 a)$$

(gültig für $1 \cdot 10^{-8} < r_0 < 3,5 \cdot 10^{-8}$)

für $n = 2$

$$H = 8,82 \cdot 10^{12} - 1,14 \cdot 10^{20} r_0 + 2,91 \cdot 10^{26} r_0^2 \dots \quad (26 b)$$

(für $1 \cdot 10^{-8} < r_0 < 2,5 \cdot 10^{-8}$)

und für $n = 3$

$$H = 1,66 \cdot 10^{13} - 1,70 \cdot 10^{20} r_0 + 3,27 \cdot 10^{26} r_0^2 \dots \quad (26 c)$$

(für $1 \cdot 10^{-8} < r_0 < 3,5 \cdot 10^{-8}$)

Die Werte werden in Erg-Einheiten erhalten. Man sieht, daß die Arbeiten mit zunehmendem Ionenradius abnehmen. Je kleiner ein Ion, um so stärker ist es hydratisiert. Dieses Ergebnis ist

experimentell vielfach bestätigt [siehe z. B. von den neueren Arbeiten Lange und Wüst]¹⁵⁾. Es ist für die Kolloidphysik von größter Wichtigkeit. Denn nicht nur die Löslichkeit, sondern die Adsorbierbarkeit des Ions wird dadurch — zum Teil! — mathematisch gefaßt; jener Teil nämlich, der sich auf die Affinität des Ions zum Lösungsmittel bezieht, die Affinität zu dem Adsorbens, muß gesondert betrachtet werden (siehe 6. Abschnitt). Aber soviel geht zumindest aus diesen Betrachtungen hervor, daß die Affinität eines Ions zu einem Lösungsmittel in bestimmter Weise zunimmt, wenn 1. der Radius des Ions an und für sich abnimmt, 2. wenn die kürzeste Entfernung zwischen dem Ion und Lösungsmittelmolekül kleiner wird. Ein organisches Ion ist aus dem erstgenannten Grunde, unabhängig vom Lösungsmittel, überhaupt schwerer löslich, als ein anorganisches, weil es nämlich viel größer ist als dieses: aus diesem Grunde ist im allgemeinen die Adsorbierbarkeit der organischen Ionen größer, als die der anorganischen. Aus dem zweitgenannten Grunde ist aber ein anorganisches Ion in Wasser löslicher als in einem organischen Lösungsmittel und umgekehrt, weil sich die Wassermolekeln — aus Gründen der Elektronenkonfiguration — dem anorganischen Ion viel eher nähern werden als eine Kohlenstoffverbindung, andererseits das organische Lösungsmittel als Kohlenstoffverbindung einem eben solchen Ion sich viel mehr nähern kann als einem anorganischen. (Der hier verwendete Zahlenwert $1,5 \cdot 10^{-8}$ für den Radius der Wassermolekel dürfte daher gegenüber organischen Ionen einen größeren Wert annehmen.) Die ursprünglich nur bildlich gedachte bekannte Analogie von Emil Fischer (allerdings auf einen anderen Fall, nämlich die Fermentwirkung angewendet) vom Schlüssel und Schlüsselloch, erscheint in exakter Form wieder: die Affinität zwischen dem Ion und Lösungsmittel wird merklich dadurch beeinflusst, ob die Molekel des Lösungsmittels mehr oder weniger in die periphere Struktur des Ions eindringen kann. Je eher dies der Fall ist, um so mehr nimmt die elektrische Energie zwischen der wahren Ladung des Ions und dem Dipolmoment der Molekel ab.

Die Hydratation der Ionen ist nun für das Kolloidgleichgewicht ebenfalls zu berücksichtigen. In angenäherter Weise ist dies schon dadurch geschehen, daß wir in Abschnitt II die Dielektrizitätskonstante eingeführt haben. Eine angenäherte Theorie

wird damit auskommen. Jedoch muß eine Änderung zwecks genauerer Berücksichtigung der Verhältnisse dort angreifen, wo ein Ion sich so stark dem anderen nähern wird, daß in der betreffenden Entfernung die Polarisation sich zu sättigen beginnt. Es wird dort die Feldstärke nicht so stark herabgesetzt, als wenn ϵ seinen Wert 81 beibehalten hätte, d. h. die zur Annäherung geleistete Arbeit ist höher als ohne Berücksichtigung dieses Umstandes. Man hat für die Arbeit zweier gleich geladener Ionen von der Wertigkeit n

$$- n e \int_r^{\infty} \mathfrak{E} dr = - \frac{n^2 e^2}{r} + 4 \pi n e \int_r^{\infty} \mathfrak{B} dr.$$

Das letzte Integral ist der Figur 6 zu entnehmen. Will man diesen Umstand für die Doppelschicht der Micellen berücksichtigen, so ist der Energieausdruck (21) abzuändern. Man wird die Belegung der Doppelschicht nicht mehr als kontinuierlich besetzt betrachten dürfen, sondern die einzelnen Ionen in Rechnung ziehen. Auf Grund obiger Darstellung ist leicht zu zeigen, daß das Potential eines n -wertigen Ions in der Entfernung r vom Mittelpunkt genügend genau durch den Ausdruck

$$\frac{5,9 \cdot 10^{-12} n}{r} + \frac{3 \cdot 10^{-41} n^3}{r^5} \dots \dots \dots (27)$$

dargestellt wird. Sobald der Abstand der Ionen der Belegungen so klein wird, daß das zweite Potenzglied genügend überwiegt, muß der Energieausdruck (21), welcher sich bloß auf das erste Glied beschränkt, entsprechend abgeändert werden. Es soll jedoch im nächsten Abschnitt mit Gleichung (21) gerechnet werden.



IV. Der kolloide Gleichgewichtszustand.

§ 12. Nach der Schilderung der Verhältnisse, wie sie an der Grenzfläche der Micelle und der dispergierenden Phase infolge der Wechselwirkung von Micellenmolekeln, Lösungsmittelmolekel und freier elektrischer Ladung herrschen, sei nun darauf eingegangen wie man sich die Existenz einer Aufschwemmung diskreter Teilchen von übermolekularer Größe denken soll.

Zunächst sei erwähnt, daß die Dichteverteilung in einem Sol keineswegs eine konstante ist, vielmehr wird sich die Dichte mit der Höhe ändern. Man denke daran, was in der Einleitung schon erwähnt wurde, daß man es hier mit einem Übergang zwischen einem molekularen und sichtbaren Aggregat zu tun hat. Infolgedessen wird das Verhalten auch bezüglich der Höhenverteilung in der Mitte zwischen den beiden Extremen liegen. Eine wahre Lösung ist praktisch gleichmäßig verteilt, während sich eine Suspension mit der Zeit praktisch ganz absetzt. Aber in beiden Fällen ist der Vorgang nur praktisch vollständig, theoretisch sind Abweichungen vorhanden. Ein Gas (welches der wahren Lösung gleichkommt) zeigt auch Abweichungen in dieser Hinsicht, und zwar in um so deutlicherem Maße, je höher das es enthaltende Gefäß ist. Deutlich wird dies z. B. bei der Atmosphäre, wo die Dichte der Luft mit der Höhe in mit der Theorie übereinstimmender Weise abnimmt. Ebenso werden in Suspensionen oder Emulsionen unter Umständen einzelne Partikeln in der über dem Satz befindlichen Phase vorhanden sein. In kolloiden Lösungen wird nun die Erscheinung auch bei mäßiger Höhe des Gefäßes meßbar.

Die diese Einstellung beherrschende Gesetzmäßigkeit soll hier kurz abgeleitet werden. Wir müssen dabei auf einige thermodynamische Begriffe zurückgreifen. Befinden sich mehrere Phasen eines Systems im Gleichgewicht, und zwar so, daß sie unter demselben Druck stehen, so ist das Gleichgewicht dadurch charakterisiert, daß die sogenannten spezifischen thermodynamischen Potentiale eines jeden Bestandteils in jeder Phase einander gleich sind. (Die Potentiale der einzelnen Bestandteile sind natürlich

voneinander verschieden.) Das spezifische oder auf die Masseneinheit bezogene thermodynamische Potential ist gegeben durch

$$\psi = u - Ts + pv,$$

wo u die innere spezifische Energie, s die spezifische Entropie, T die absolute Temperatur, p den Druck und v das spezifische Volumen bedeutet. Daß ψ in jeder Phase denselben Wert haben muß, geht aus dem totalen Differential von ψ hervor. Geht nämlich 1 g von der einen in die, von der ersten nur ganz wenig abweichende andere Phase über, so ändert sich sein Potential um

$$d\psi = du - Tds - sdT + pdv + vdp$$

oder, da definitionsgemäß

$$ds = \frac{du + pdv}{T},$$

$$d\psi = -sdT + vdp.$$

Herrscht Gleichgewicht ($T = \text{Const.}$) und konstanter Druck ($dp = 0$), so muß $d\psi = 0$ sein, womit der Satz bewiesen ist. Es läßt sich nun zeigen, daß bei Anwesenheit äußerer Kräfte, welche ein Potential φ haben, nicht ψ , sondern $\psi + \varphi$ in jeder Phase denselben Wert haben muß. Die Änderung von ψ gibt nämlich die maximale Arbeit an und diese muß offenbar im Gleichgewicht die Arbeit äußerer Kräfte gerade aufheben. Da nun T überall konstant ist, so folgt daraus, daß in einem System, in welchem das Potential äußerer Kräfte von Phase zu Phase variiert, der Druck nicht konstant sein kann. Ist der Unterschied im äußeren Potential $d\varphi$, so muß nach vorigem gelten:

$$vdp = -d\varphi.$$

Um den dadurch bestimmten Betrag von dp muß der Druck von der einen zur anderen Phase variieren.

Dieses Ergebnis läßt sich sofort auf unsere Frage der Höhenverteilung der Dichte übertragen. Denn die Gase, Lösungen, Emulsionen befinden sich wie alle Systeme auf der Erdoberfläche im Felde der Schwerkraft, sind also nur angenähert als Systeme ohne äußere Kräfte aufzufassen. Führt man das Schwerepotential gz ein (wo g die Schwerebeschleunigung und z die Höhe vom Boden des Gefäßes gerechnet bedeutet), so ist $d\varphi = gdz$ und

$$vdp = -gdz.$$

Um die Gleichung zu integrieren, muß v als Funktion des Druckes bekannt sein. Diese Beziehung liefert die als gültig angenommene ideale Gasgleichung

$$pv = \frac{RT}{M},$$

wonach

$$vdp = -pdv = -\frac{RT}{Mv}dv,$$

also

$$\ln \frac{v}{v_0} = \frac{Mg}{RT}z.$$

Durch Integration über die ganze Höhe des Gefäßes ist die Integrationskonstante v_0 (spez. Volumen für $z = 0$) durch die Gesamtmenge der dispergierten Phase zu ersetzen. Man sieht, und dies ist das interessanteste, daß diese Gleichung sich glatt auf alle Systeme übertragen läßt, für welche das Gasgesetz als gültig angenommen wird. Macht man diesen Ansatz für kolloide Lösungen, so ist demnach jede Micelle gewissermaßen als eine Molekel aufzufassen. M als Molekulargewicht wird also sein: Masse einer Micelle multipliziert mit der Avogadroschen Zahl. Wird das Gewicht des Lösungsmittels berücksichtigt, so ist genauer die entsprechende Masse desselben noch abzuziehen, da sie als Auftrieb wirkt. Ist die Micelle kugelförmig gedacht, und zwar vom Radius r , so hat man

$$\ln \frac{v}{v_0} = \frac{4\pi N g (\varrho - \varrho') r^3}{3RT} z \dots \dots \dots (28)$$

($\varrho =$ Dichte der Micelle, $\varrho' =$ Dichte der dispergierenden Phase). Aus diesem Ausdruck ist zu ersehen, daß der Radius r der Teilchen für die Verteilung maßgebend ist. Der Faktor von z hängt in dritter Potenz, also sehr stark von r ab. Ist r und damit der Faktor entsprechend klein, so ist für ein bestimmtes z (wenn v_0 gegeben ist) die linke Seite eine kleine Größe, also v nur wenig größer als v_0 : die Dichteabnahme für dieses z ist also nur gering. Mit zunehmendem r wächst der Faktor von z und damit der Logarithmus rasch an, in noch viel rascherem Maße muß daher der Numerus, also v anwachsen: die Dichte in der z entsprechenden Schicht wird sehr rasch mit wachsendem r abnehmen.

Daraus ist ersichtlich, daß für das Verteilungsgleichgewicht die Größe der Teilchen von ausschlaggebender Bedeutung ist,

daß das Gleichgewicht bzw. die Stabilität einer kolloiden Lösung äußerst empfindlich gegenüber der Vergrößerung der Teilchen ist. Ist der Radius der Teilchen bekannt, so können wir auf Grund dieser Darstellung angeben, ob eine praktisch stabile kolloide Lösung möglich ist, oder ob eine Sedimentation erfolgen wird und ob diese mehr oder minder vollständig ist.

§ 13. Die Berechnung des Radius selbst erfordert eine Betrachtung darüber, ob derselbe eigentlich einheitlich ist oder nicht; d. h. ob alle Teilchen denselben Radius haben oder eine Verteilung der Micellen auf die verschiedenen Radien existiert. Diese Frage ist experimentell so entschieden, daß zwar die zweite Möglichkeit verwirklicht ist, jedoch so, daß die Radien sich ziemlich eng um einen Mittelwert gruppieren, daß also die Verteilungskurve eine steile ist. Es gibt natürlich auch praktisch gleichkörnige Sole, andererseits ergaben auch die nichteinheitlichen Sole durch manche Bestimmungsmethoden einen ganz bestimmten Radius, eben den Mittelwert. Wir wollen in unserer Darstellung annehmen, daß ein solches scharf ausgeprägtes Maximum der Verteilungskurve existiert und versuchen, den maximal vertretenen Radius theoretisch abzuleiten¹⁶⁾. Man wird diesbezüglich verschiedentlich verfahren können und es soll nicht behauptet werden, daß das hier eingeschlagene Verfahren das absolut richtige sei. Aber immerhin zeigt es an, wie man eine solche Berechnung durchführen kann und führt auch zu einem Ergebnis, welches die Verhältnisse richtig wiederzugeben scheint. Es stützt sich auf die Begriffe der Grenzflächenspannung und der elektrischen Doppelschicht, deren Eigenschaften wir nun genügend kennen.

Offenbar bewirkt das erstgenannte Moment eine Anziehung der Teilchen, das zweitgenannte eine Abstoßung, also wird das erste den Radius zu vergrößern suchen, das zweite dagegen ihn zu vermindern. Im stabilen Zustand werden sich beide Kräfte das Gleichgewicht halten. Stoßen zwei Micellen zusammen, so besteht die Möglichkeit, daß sie sich vereinigen und dadurch den durchschnittlichen Radius vergrößern. Andererseits kann eine Micelle durch eine andere angestoßen, zerfallen und den durchschnittlichen Radius dadurch verringern. Der erste Vorgang wird vornehmlich dann eintreten, wenn eine Neigung zur Vereinigung an und für sich da ist; der zweite dann, wenn eine

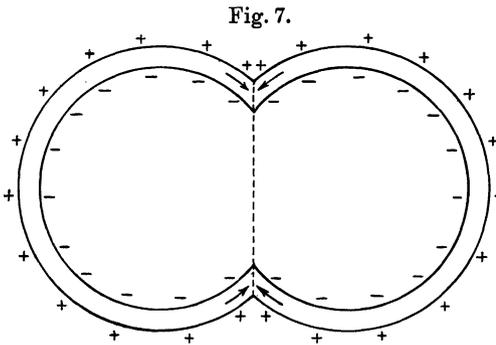
Neigung zum Zerfall vorhanden ist. Besteht keine der beiden Neigungen, so werden zwar einzelne Umwandlungen stattfinden, jedoch so, daß genau soviel Micellen aus einer durch einen bestimmten Radius gekennzeichneten Gruppe austreten, wie in dieselbe wieder eintreten werden, so daß stationäre Verteilung herrscht. Aus diesem Grunde könnte man auch das Gleichgewicht ein dynamisches nennen. Man hätte es dann mit einem ähnlichen Fall zu tun, wie etwa bei der Geschwindigkeitsverteilung der Gasmolekeln, oder der schwarzen Strahlung, kurz, man könnte auch hier nach den Methoden der statistischen Mechanik vorwärts kommen.

Das kolloide Gleichgewicht kann aber auch anders aufgefaßt werden, indem man nämlich auf die Entstehung der Micellen zurückgreift. Man kann annehmen, daß jede Micelle das Ergebnis einer Verschmelzung von noch kleineren Teilchen ist. Bei den Reduktionsmethoden, oder Fällungen, wie dies im 2. Abschnitt geschildert wurde, ist dies ohne weiteres klar, aber auch bei den Zerstäubungs- oder Schüttelmethode ist eine solche feinkörnige Zwischenstufe denkbar. Die Zusammenstöße, welche nach den Wahrscheinlichkeitssätzen erfolgen, bewirken ein Verschmelzen der kleinen Micellen. Es muß jedoch eine durch die Grenzflächen- spannung und die elektrische Doppelschicht bestimmte Grenze der Micellengröße geben, oberhalb welcher eine Vereinigung trotz des Zusammenstoßes nicht erfolgt. Wird dieser Umstand berücksichtigt, so entsteht tatsächlich eine Größenverteilung der Micellen um einen gewissen Mittelwert, welche nach relativ kurzer Zeit praktisch vollkommen erreicht wird. Verfasser ist zurzeit bestrebt, diesen Gedanken mathematisch auszuarbeiten.

Allein wir ziehen hier eine vereinfachte Darstellung vor, indem wir nur den Vorgang einer differentiellen Vergrößerung bzw. Verminderung des mittleren Radius der Betrachtung zugrunde legen, wonach also derselbe von r in $r + dr$ übergeht. Soll keine Tendenz zu diesem Übergang bestehen, so muß die damit verbundene Änderung der potentiellen Energie Null sein. Aus dieser Bedingung läßt sich die Gleichgewichtsbedingung ableiten, woraus sich, wie gezeigt wird, ein Ausdruck für r ergibt.

Jedoch ist vorher eine Betrachtung darüber notwendig, wie denn die Doppelschicht eine Zerstreung begünstigt bzw. eine Vereinigung hindert. Obwohl die elektrische Kraft einer kugel-

förmigen Doppelschicht nach außen Null ist, so wird sie natürlich beim Berühren zweier Kugeln eine abstoßende sein, da die Wirkung der Ionen der äußeren Belegung überwiegen muß. Offenbar läßt sich diese Tatsache auch folgenderweise ausdrücken, wobei die beiden Ausdrucksweisen im Wesen gleich sind. Treten zwei Micellen aneinander heran (Fig. 7), so werden sich die Doppelschichten mit ihrem Querschnitt aneinander legen. Da jede Doppelschicht einen seitwärts nach außen gerichteten Druck auf die anhaftende



Materie ausübt, so muß naturgemäß eine Abstoßung die Folge sein. Nun erinnert man sich aus der Elektrostatik, daß die Sätze über die mechanischen Kräfte elektrischer Felder nur für den Fall der festen Verteilung der wahren Elektrizität auf der Materie gelten. Dies

ist auch an obigem Beispiel klar. Würden während der Vereinigung einzelne Ionenpaare einfach von der Micelle in die Lösung hinauspringen, so wäre gar kein elektrischer Widerstand da. Derselbe ergibt sich ja eben daraus, daß die Vereinigung eine Verdichtung der Ionen zur Folge hätte, welche aber einen bestimmten Arbeitsaufwand erfordert. Soll also diese Betrachtung gelten, so muß angenommen werden, daß die Gesamtzahl der Ionen an der Micellenoberfläche während des gedachten Vorganges unverändert bleibt.

Nun ist aber die Dichte ω im 2. Abschnitt als eine gegebene Konstante betrachtet worden und stellte zusammen mit der Größe r_0 gewissermaßen die Grenzbedingung dar. Wie noch später gezeigt wird, wird ω tatsächlich einzig von der Beschaffenheit der beiden Phasen bestimmt. Also wird in Wirklichkeit ein Zusammendrängen der Ionen, wie sie eben angenommen worden ist, nicht eintreten können, da ja ω konstant sein muß.

Dies ist jedoch kein Widerspruch. Die virtuellen Verschiebungen, die zu Berechnungen des Gleichgewichts führen, brauchen nämlich mit den wirklichen Verschiebungen keines-

wegs identisch zu sein. Dies betont z. B. sehr anschaulich Planck¹⁷⁾ an einem vom unserigen natürlich verschiedenen Beispiel. Man kann auch so sagen: die Ionen werden zwar trotz der Vereinigung ihre ursprüngliche Dichte wieder erlangen, jedoch nicht sofort: im ersten Moment bleiben sie alle an der Oberfläche und die Kräfte, welche eben das Zustandekommen der Verschmelzung verhindern, sind so zu berechnen, als wenn die Ionen mit der Micellensubstanz fest verbunden wären. Oder: die Gesamtladung der Grenzfläche muß während der virtuellen Verschiebung eine konstante sein.

Ist nun der Gleichgewichtsradius r , dann ist die Masse eines Teilchens $\frac{4\pi r^3 \rho}{3}$, wenn ρ seine Dichte ist. Ist die Gesamtmasse der Micellen in der Volumeinheit μ , so ist die Teilchenzahl dasselbst $\frac{3\mu}{4\pi r^3 \rho}$. Die Oberfläche eines Teilchens ist $4\pi r^2$, also die Gesamtoberfläche $\frac{3\mu}{\rho r}$ oder, da μ konstant ist, $\frac{k}{r}$.

Die Energie setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Sie beträgt pro Flächeneinheit 1. γ die Grenzflächenspannung, die durch Gleichung (22) gegeben wird und 2. die elektrische Energie gemäß Gleichung (21). Die Gesamtenergie ist

$$E = \frac{k}{r} \left(\gamma + \frac{0,775 d \omega^2 r}{r + d} \right),$$

falls man für ε 81 setzt; d ist in erster Näherung gemäß (19) von ω unabhängig, wenn nämlich ω unter einer bestimmten Grenze bleibt. Die Variation von E ergibt

$$\delta E = -\frac{k\gamma}{r^2} \delta r - \frac{0,775 k d \omega^2}{(r + d)^2} \delta r + \frac{1,55 k d \omega}{r + d} \delta \omega.$$

Wie erwähnt, ist $\delta \omega$ nicht Null, sondern durch δr vermöge Konstanz der Gesamtladung bestimmt. Es muß nämlich gelten

$$\frac{k\omega}{r} = C,$$

woraus

$$\delta r = \frac{\omega}{r} \delta r.$$

Setzt man dies in δE ein, setzt den Ausdruck Null und löst die so erhaltene Bedingungsgleichung nach r auf, so erhält man

$$r = d \left(\sqrt{\frac{0,775 d \omega^2}{0,775 d \omega^2 - \gamma}} - 1 \right) \dots \dots (29)$$

§ 14. Der Ausdruck besagt folgendes. Ist das Produkt $0,775 d \omega^2$ groß gegen γ , so ist r ein gewisser Bruchteil von d . Wird dagegen d oder ω kleiner, so wächst r anfangs langsam, plötzlich aber wegen der Differenz im Nenner sehr rasch an. Die Formel ist natürlich nur im kolloiden Übergangsgebiet brauchbar. Wird r zu klein, so geht eben die Lösung in eine molekular-disperse über. Wird r zu groß, so tritt nach § 12 alsbald eine Flockung ein. Dort haben wir die verhältnismäßige Instabilität der kolloiden Lösungen nachgewiesen, indem wir zeigten, daß gemäß Gleichung (28) das Gleichgewicht sehr empfindlich gegen Änderungen des Micellenradius ist. Jetzt sehen wir, daß der Radius andererseits sehr empfindlich gegen das Produkt $d \omega^2$ ist. Nimmt dieses so weit ab, daß ein gewisser Grenzwert unterschritten wird, so erfolgt sofort die Flockung. Wenn auch nicht der strenge Wert, jedoch die Größenordnung der kritischen, eben flockenden Ladung wird demnach durch

$$\omega_{kr} = \sqrt{\frac{\gamma}{0,775 d}}$$

gegeben. Aus (19) wissen wir, daß bei einwertigen Ionen d umgekehrt proportional der Wurzel der Lösungskonzentration ist. Debye¹⁸⁾ hat die Formel verallgemeinert, so zwar, daß

$$d = \frac{4,3 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{\sum C n^2}},$$

wo die Summation über alle Ionen von der molaren Konzentration C und der Wertigkeit n auszudehnen ist. Demnach beträgt

$$\omega_{kr} = 4,48 \cdot 10^3 \sqrt{\gamma \sqrt{\sum C n^2}} \dots \dots (30)$$

Die kritische Ladung ist um so größer oder, mit anderen Worten, die kolloide Lösung ist um so labiler, je größer die Grenzflächen-spannung und je größer die Konzentration und Wertigkeit der in der Lösung vorhandenen Ionen. Dieser letztere Umstand kommt relativ stark zur Geltung in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung. Natürlich ist folgendes nicht zu übersehen. Gleich-

chung (30) klärt die Verhältnisse noch nicht vollständig auf. Denn, und das ist der springende Punkt: ω ist ja eine Funktion sowohl von den C wie von den n . Erst wenn man diese Funktion kennt und sie in (30) an Stelle von ω_{kr} einsetzt, erhält man eine Gleichung, aus der die flockende Ionenkonzentration zu ermitteln ist. Wir sind dadurch wieder einen Schritt vorwärts gekommen und auf das Problem der Bestimmung der Ladungsdichte gestoßen. Obwohl die damit im Zusammenhang stehenden Fragen noch keineswegs geklärt sind, soll darüber im 6. Abschnitt einiges berichtet werden. Damit werden unsere theoretischen Betrachtungen über die Stabilität von Kolloiden einigermaßen abgerundet.

Hier sollen noch die Gleichungen (29) und (30) an einem Beispiel anschaulicher gestaltet werden. Zu diesem Zwecke ist über die soeben erwähnte Abhängigkeit $\omega(C)$ eine willkürliche Annahme zu machen. Wir werden später sehen, daß es mehrere Wege gibt, nach welchen sich darüber etwas aussagen läßt. Nach dem einen Verfahren postuliert man eine Art Ionenadsorption und nimmt die Gültigkeit der üblichen Adsorptionsisothermen auch für Ionen an. Danach läßt sich die Funktion $\omega(C)$ ermitteln, da ω von der Menge adsorbierter Ionen herrührt. Ein anderer Weg führt über den Begriff des Potentials der Teilchen und nimmt an, daß der theoretische, primäre Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem Potential, nicht aber zwischen Konzentration und Flächenladung besteht. Aus dem Potential φ läßt sich dann etwa aus Gleichung (17) ω ermitteln.

Es soll hier diese zweitgenannte Annahme gemacht werden. φ soll demnach mit steigender Konzentration langsam zunehmen und einem Grenzwert zustreben. Man könnte auch daran denken, statt dieses theoretischen Verlaufs einfach den experimentell durch Kataphoreseversuche ermittelbaren Gang des Potentials anzunehmen. Wie im 7. Abschnitt gezeigt wird, muß man bei der Folgerung von der Geschwindigkeit auf das Potential so vorsichtig sein, daß der experimentelle Weg in diesem Falle zumindest ebenso mit Unsicherheit behaftet ist wie der theoretische. Deshalb soll von der oben genannten einfachen Annahme Gebrauch gemacht werden. Ein solcher Verlauf ist z. B. bei vielen Solen mit steigender Konzentration von NaCl oder NaOH zu beobachten, bis etwa 10^{-2} molarer Konzentration des Elektrolyten. (Der von hier ab oft beobachtete Rückgang des Potentials kann

unter Umständen dadurch vorgetäuscht werden, daß man eben aus der Geschwindigkeit nicht auf den Gesamtwert von φ schließen kann). Dann bleibt auch ω stets von derselben Größenordnung. Während aber dieser Wert von ω für kleinere Konzentrationen ausreicht, um das Kolloid im Gleichgewicht zu halten, wird er bei steigendem C nach (30) plötzlich den kritischen Wert unterschreiten und es erfolgt die Flockung. Mit anderen Worten, an der Abnahme der elektrischen Energie ist nicht die spezifische Ladung, sondern die abnehmende Dicke der Doppelschicht schuld. Dies braucht nicht immer so zu sein, besonders in den Fällen, wo schon minimale Konzentrationen eines Elektrolyten flocken, nimmt sicher φ bzw. ω stark ab; wo aber die Flockung erst bei höheren Konzentrationen erfolgt, wird sicher die obengenannte Möglichkeit verwirklicht. Die Doppelschicht wird infolge zunehmender Konzentration so stark zusammengedrängt, daß sie nunmehr ihre Funktion als solche nur schwach ausübt und kein genügendes Gegengewicht gegen die Grenzflächenspannung darstellt.

Nimmt man z. B. γ zu 10 an, so wird das ungefähr von der richtigen Größenordnung sein. Denn nach (22) wird es immer nur durch eine Differenz dargestellt, so daß es nicht so groß ist wie ein Einzelwert der Oberflächenspannung. Es zeigt sich auch, daß γ an der Grenze zweier Flüssigkeiten um so kleiner ist, je stärkere Affinität sie zueinander haben. Zwischen Wasser und Benzol beträgt sie 32,6, zwischen Wasser und Äthyläther 9,7, zwischen Wasser und Äthylalkohol von der Größenordnung 1 — 3.

Der zugefügte Elektrolyt sei, wie erwähnt, einwertig, dann gestaltet sich der Verlauf des Radius bei schwach ansteigendem Potential folgenderweise (die angenommenen Werte für φ sind etwas größer als die kataphoretisch beobachtbaren, da letztere nicht den Gesamtwert anzeigen).

C	φ Millivolt	$d\omega^2$	r cm
10^{-5}	60	340	$2 \cdot 10^{-7}$
10^{-4}	80	72	$3 \cdot 10^{-7}$
10^{-3}	100	17	$1 \cdot 10^{-6}$
10^{-2}	100	13	$> 2 \cdot 10^{-6}$

Man sieht, wie das Produkt $d\omega^2$ abnimmt und damit der Radius langsam zunimmt. Für $C = 10^{-2}$ ist ω_{kr} erreicht, das Gleichgewicht ist nicht mehr stabil, dies entspricht also etwa dem

Flockungswert. Die Gleichung bestätigt übrigens, daß letzterer — wie beobachtet — nicht eine mathematisch scharfe Grenze darstellt, sondern mit einem gewissen Spielraum behaftet ist, da r in diesem Gebiet sehr empfindlich gegen kleine Schwankungen von $d\omega^2$ ist.

§ 15. Es sollen jetzt die experimentellen Grundlagen erörtert werden, welche zur Bestimmung des Micellenradius führen. Diese ergeben, wie erwähnt, häufig einen bestimmten mittleren Radius; andererseits läßt sich durch eine bestimmte Methodik oft auch die Verteilungskurve feststellen.

a) Die einfachste Methode besteht darin, daß man die Teilchenzahl ultramikroskopisch bestimmt, aus der Gesamtmenge der dispergierten Phase pro Volumeinheit μ und der Dichte derselben ρ , ist r zu berechnen.

b) Die Intensität des gestreuten Tyndall-Lichtes ist für eine bestimmte Micellenart dem Produkt $\mu r^3 \nu^4$ (ν = Schwingungszahl des gestreuten Lichtes) proportional. Wird μ konstant gehalten, und die Teilchengröße variiert, so läßt sich durch Vergleich der Intensitäten und der gestreuten Wellenlängen aus der bekannten Teilchengröße des einen Sols diejenige der übrigen ermitteln.

c) Aus der Viskosität haben Kruyt und Tendeloo¹⁹⁾ die Teilchengröße folgenderweise bestimmt. Für kolloide Lösungen besteht nach Einstein-Smoluchowski die Beziehung:

$$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = \frac{5}{2} \frac{\mu}{\rho} \left[1 + \frac{w}{\eta_0 r^2} \left(\frac{\varphi \varepsilon}{2\pi} \right)^2 \right]$$

(η_s = Viskosität des Sols, η_0 = Viskosität des Lösungsmittels, w = elektrischer Widerstand desselben). Außerdem hat man die Helmholtzsche Gleichung (siehe 7. Abschnitt)

$$u = \frac{\varphi \mathfrak{E} \varepsilon}{4 \pi \eta_s}$$

(u = kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit). Aus der letzten Gleichung kann man φ aus u berechnen. Dann bleiben in der ersten Gleichung nur r und μ/ρ = Volumen der dispergierten Phase in der Volumeinheit unbestimmt. Setzt man zu einem Sol verschiedene Elektrolyte, so variiert man η_s , w und φ , während μ/ρ konstant bleibt und r in erster Näherung auch

konstant gesetzt werden kann. So lassen sich beide aus je zwei Einzelmessungen berechnen. Man erhält dann für verschiedene Elektrolyte einen für μ/ρ tatsächlich konstanten Wert, während r je nach den beiden Einzelbestimmungen, aus denen er berechnet wird, nur der Größenordnung nach konstant ist, sonst aber auch variiert.

d) Von Odén²⁰⁾ ist ein Verfahren ausgearbeitet worden, welches anzeigt, ob ein gleich- oder verschiedenkörniges Sol vorliegt und im letzteren Falle auch die Verteilungskurve anzugeben gestattet. Es ist nur auf Sole anwendbar, welche mit endlicher Geschwindigkeit bereits sedimentieren. Die Methode basiert auf der Stokesschen Gleichung (die im 7. Abschnitt abgeleitet werden soll), wonach die Geschwindigkeit einer im reibenden Medium sich bewegenden Kugel der treibenden Kraft direkt und dem Radius des Teilchens umgekehrt proportional ist. Dieser Satz wird nun auch auf die Micellen eines Sols angewendet, und zwar für die Sedimentation, wo die treibende Kraft: die Schwerkraft dem Gewicht, also r^3 proportional ist, demnach

$$u = kr^2$$

zu setzen ist. Ist r einheitlich, so ist u eine Konstante und in der Zeiteinheit wird eine konstante Menge abgesetzt. Die abgesetzte Menge m , welche gemessen werden kann, ist demnach eine lineare Funktion der Zeit. Die ganze Menge wird abgesetzt, wenn die obersten Teilchen nach unten gelangt sind; dies erfolgt zu einer Zeit

$$t_h = \frac{h}{u} = \frac{h}{kr^2},$$

wenn h die Höhe des Gefäßes bedeutet. Da während dieser Zeit t_h die Gesamtmasse μ sich abgesetzt hat, so ist die Sedimentationsgeschwindigkeit

$$\dot{m} = \frac{\mu}{t_h} = \frac{\mu kr^2}{h}.$$

Aus \dot{m} , der sich experimentell bestimmen läßt, ist somit r leicht zu ermitteln. Im Falle das Sol verschiedenkörnig ist, hat man keine gerade Linie für die Funktion $m(t)$, sondern eine Kurve. Da sich zuerst die größeren Teilchen absetzen, so wird der mittlere Radius und somit \dot{m} mit der Zeit immer kleiner, die Kurve muß konkav gegen die Abszissenachse verlaufen. Aus der experimentell

bestimmbaren Funktion $m(t)$ ist die Verteilungskurve $F(r)$ zu ermitteln, wobei F definiert ist durch

$$\mu = \int_0^{\infty} F dr,$$

m wird sich als die Summe zweier Integrale darstellen lassen. Von jeder Micellensorte wird zur Zeit t : $\dot{m}_r t$ sedimentiert sein, falls \dot{m}_r die Fallgeschwindigkeit der Micellen vom Radius r bezeichnet.

Das erste Integral erstreckt sich von $r = 0$ bis $r = \sqrt{\frac{h}{k t}}$, da die noch größeren Teilchen offenbar alle abgesetzt sind; letztere bilden das zweite Integral. Man hat demnach

$$m = t \int_0^{\sqrt{\frac{h}{k t}}} \frac{k r^2}{h} F dr + \int_{\sqrt{\frac{h}{k t}}}^{\infty} F dr.$$

Differenziert man diese Gleichung zweimal nach der Zeit t , indem man als Differentialquotienten der bestimmten Integrale den Integrand mit der variierten Grenze als Argument setzt, so erhält man

$$F \sqrt{\frac{h}{k t}} = -2 \sqrt{\frac{k}{h}} t^{3/2} \dot{m}.$$

Aus zusammengehörigen Werten von t und \dot{m} berechnet man die Verteilungskurve, indem jeweils $\sqrt{\frac{h}{k t}}$ als r genommen wird.

Diese Methode ist neuerdings von Kraemer und Stamm²¹⁾ in etwas veränderter Form angewendet worden. Die Verteilungskurven einer Benzolemulsion in Wasser ergaben sehr steile Verteilungskurven, also eine vorwiegende Vertretung des mittleren Radius.

e) Ebenfalls ähnlich dieser Methode arbeitet die Ultrazentrifuge von The Svedberg und Rinde²²⁾. Die amikronischen Goldsole werden hier zentrifugiert; das Röhrchen, welches ursprünglich eine gleichmäßige Lichtabsorption ergibt, wird von Zeit zu Zeit photographiert, woraus sich die Dichteverteilung der Micellen im Röhrchen ermitteln läßt. Meistens waren verhältnismäßig scharf ausgeprägte Trennungsfächen zwischen Sol und

darüber stehendem klaren Lösungsmittel vorhanden, in diesen Fällen waren die Verteilungskurven steil und der mittlere Radius errechnet sich folgendermaßen: Die Entfernung der Trennungsfläche vom Rotationszentrum sei x , dann ist die treibende Kraft auf ein Teilchen

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho') \xi^2 x$$

(wo ξ = Rotationsgeschwindigkeit), während die Reibungskraft nach dem Stokesschen Gesetz

$$6 \pi \eta r \frac{dx}{dt}$$

beträgt. Gleichsetzung der beiden und Integration nach der Zeit ergibt

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta \ln \frac{x}{x_0}}{2 (\rho - \rho') \xi^2 t}}$$

wo x die Lage der Trennungsfläche zur Zeit t und x_0 dieselbe für $t = 0$ angibt. Ist die Trennungsfläche unscharf, so ist das Sol verschiedenkörnig und aus dem Dichteverlauf längs des Zentrifugalrohres läßt sich die Verteilungskurve $F(r)$ ermitteln.

V. Die Schwankungen im Gleichgewicht.

§ 16. Im vorigen Abschnitt sahen wir, in welcher Weise sich die Korngröße stabilisiert und wie die Verteilung im Schwerfeld sich hieraus ergibt. Bevor wir auf die Bestimmung der elektrischen Flächendichte eingehen, soll hier ein Abschnitt über die Schwankungen des beschriebenen Gleichgewichtszustandes eingeschaltet werden. Diese Schwankungserscheinungen eröffnen eine geradezu verblüffende Perspektive zum Studium der Molekularbewegungen. Beim Ableiten der Gleichung (28) ist schon erwähnt worden, daß die Micellen als einzelne Molekeln, die in einem Lösungsmittel suspendiert sind, aufzufassen sind. Die hypsometrische Verteilung, die von Perrin an Mastixsolen beobachtet wurde, ist auch schon eine Art Sichtbarwerden von Molekulargesetzen. Noch viel auffallender wird diese, wenn man sich nicht auf die statischen

Mittelwerte beschränkt, sondern die zeitlichen Abweichungen von diesem Mittelwert untersucht. Denn dieses an Molekeln zu verfolgen, ist — wenigstens mit den heutigen Mitteln — vollständig unmöglich, während es im Ultramikroskop an den Micellen deutlich zu verfolgen ist.

Es handelt sich darum, daß nach Gleichung (28) $1/v$, die Dichte der kolloiden Teilchen in Abhängigkeit von z und r genau zu berechnen ist. Daraus ergibt sich auch die Anzahl der Teilchen in einem bestimmten Volumen. Betrachtet man nun ein größeres Volumen, etwa 1 cmm, so wird darin die berechnete Anzahl von Micellen konstant anzutreffen sein. Geht man aber auf mikroskopische Gebiete über, in denen ein unmittelbares und rasches Auszählen der Teilchen ermöglicht ist, so wird man finden, daß diese Konstanz um so weniger zutrifft, je kleiner das untersuchte Volumenelement ist. Geht man zu ultramikroskopischen Gebieten über, so werden ganz bedeutende Schwankungen in der Teilchenzahl auftreten. Offenbar ist das ein Moment, das wir bisher nicht berücksichtigt haben. Es muß etwas ganz Neues zu den bisherigen Betrachtungen, die sich auf rein statische Verhältnisse bezogen, hinzugefügt werden.

Die Ursache jener Schwankungen liegt offenbar in der wohlbekannten Brownschen Bewegung der Teilchen. Eine Theorie dieser Bewegung wird also diese Schwankungserscheinungen wiedergeben. Der Grundgedanke dieser Theorie ist wieder derselbe, daß die Micellen als große Molekeln aufzufassen sind. Demnach muß auf jeden Freiheitsgrad die kinetische Energie $\frac{1}{2}kT$ ($k =$ Boltzmann-Plancksche Konstante) entfallen. Mit der daraus sich ergebenden Geschwindigkeit schießen die Micellen hin und her, indem sie in ihrer geradlinigen Bewegung durch fortwährende Zusammenstöße mit den Molekeln gehindert werden. Es resultiert die bekannte zickzackförmige Bewegung. Diese Bewegungen werden nun zur Folge haben, daß die in einem gegebenen Augenblick vorhandene Teilchenzahl in einem Volumenelement bald größer, bald kleiner ist. Irgend ein spezielles Gesetz, das diese Bewegungen regeln würde, wird gar nicht angenommen. Der ausdrückliche Ausschluß jedes solchen speziellen Gesetzes ist jedoch auch schon ein Gesetz, das man mit dem Namen der „molekularen Unordnung“ bezeichnet. Besonders wichtig ist, daß alle Teilchen einander vollständig gleichwertig sind, daß sie nicht

etwa in Gruppen zusammengehören, daß sie also sozusagen voneinander vollständig unabhängig sind. Die Gültigkeit dieses Gesetzes ist — wie man sehen wird — von nicht geringer Tragweite. Denn es bringt mit sich, daß alle Sätze der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf die betreffende Erscheinung anwendbar sind. Diese Anwendung gestattet es, über die Art dieser Schwankungen in jeglicher Beziehung quantitative Aussagen zu machen, die sich auch experimentell bestätigen lassen.

Wir beginnen mit dem grundlegenden Verteilungsgesetz, welches, wie übrigens das ganze hierher gehörige Gebiet, neben Einstein²³⁾ insbesondere von v. Smoluchowski²⁴⁾ ausgearbeitet worden ist. Von den experimentellen Arbeiten in diesem Zusammenhang seien die von Svedberg²⁵⁾ und Westgren²⁶⁾ genannt. Es sei ein bestimmtes Volumelement ins Auge gefaßt, in welchem unter Voraussetzung einer statischen Gleichgewichtsverteilung ohne Schwankungen ν Micellen vorhanden wären. Dann werden im Mittel tatsächlich ν Micellen vorhanden sein, jedoch so, daß sich die augenblickliche Anzahl n um ν herum gruppiert. Es fragt sich, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß im Volumelement n Micellen vorhanden sind.

Das gesamte Volum der kolloiden Lösung enthalte N Micellen, wobei $N \gg \nu$. Dann handelt es sich darum, daß gleichzeitig n Micellen im betrachteten Volumelement sind, obwohl die Wahrscheinlichkeit an und für sich, daß eine Micelle dort zu liegen kommt, ν/N ist, und $N - n$ Micellen im übrigen Raum sind, während die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Micelle dorthin fällt, $\frac{N - \nu}{N}$ beträgt. Dieser Fall hat aber nach den Regeln der

Wahrscheinlichkeitslehre eine einfache Lösung. Ist die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses an einer großen Anzahl von voneinander unabhängigen Elementen w_1 , eines zweiten w_2 , derart, daß $w_1 + w_2 = 1$, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß das eine x -mal, das zweite y -mal in bestimmter Reihenfolge eintritt, gemäß dem Multiplikationstheorem

$$w_1^x w_2^y,$$

und wenn die Reihenfolge nebensächlich ist, so muß obige Zahl mit der Anzahl der überhaupt möglichen Reihenfolgen multipliziert werden. Diese Anzahl ist die der „Permutationen mit

Wiederholung“ von $x + y$ Elementen, unter welchen je x und je y gleich sind, d. h. $\frac{(x + y)!}{x! y!} = \binom{x + y}{x}$. Also ist die gesuchte Wahrscheinlichkeit

$$\binom{x + y}{x} w_1^x w_2^y.$$

Dies entspricht offenbar unserem Fall, indem

$$w_1 = \frac{\nu}{N}, w_2 = \frac{N - \nu}{N}, x = n, y = N - n$$

zu setzen ist. Also wird es heißen

$$w_n = \binom{N}{n} \left(\frac{\nu}{N}\right)^n \left(\frac{N - \nu}{N}\right)^{N - n}.$$

Der Zähler des ersten Faktors ist das n -fache Produkt:

$$N(N - 1)(N - 2) \dots (N - n + 1).$$

Dieses ist aber für $N \gg n$ nur unmerklich verschieden von N^n , so daß die beiden ersten Faktoren in w_n übergehen in

$$\frac{\nu^n}{n!}.$$

Der Logarithmus des dritten Faktors ist

$$(N - n) \log \left(1 - \frac{\nu}{N}\right),$$

welches den Grenzwert $-\nu$ hat. Somit gilt

$$w_n = \frac{\nu^n}{n!} e^{-\nu} \dots \dots \dots (31)$$

Es ist zu beachten, daß N , falls es gegen ν groß ist, aus dem Endresultat herausgefallen ist, wie es auch zu erwarten war.

Man überzeugt sich leicht, daß $\sum_0^\infty w_n = 1$, nämlich in Folge der Reihe

$$e^\nu = 1 + \frac{\nu}{1!} + \frac{\nu^2}{2!} + \frac{\nu^3}{3!} + \dots$$

Ebenso ist ersichtlich, daß der Mittelwert von n

$$\sum_0^\infty \frac{\nu^n}{n!} e^{-\nu} n = \nu \sum_0^\infty \frac{\nu^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\nu}$$

ν ist.

Man kann nun die relative Abweichung vom Mittelwert

$$\delta = \frac{n - \nu}{\nu} = \frac{n}{\nu} - 1$$

einführen und das mittlere Abweichungsquadrat $\overline{\delta^2}$ berechnen. Es beträgt

$$\sum_0^{\infty} \frac{\nu^n}{n!} e^{-\nu} \left(\frac{n}{\nu} - 1\right)^2 = \sum_0^{\infty} \frac{\nu^n}{n!} e^{-\nu} \left[\left(\frac{n}{\nu}\right)^2 - 2 \frac{n}{\nu} + 1\right].$$

Das sind drei Reihen, von welchen nach obigem Schema die erste $1 + \frac{1}{\nu}$, die zweite -2 und die dritte 1 ergibt, somit

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu} \dots \dots \dots (32)$$

Diese Gleichung drückt quantitativ den schon erwähnten Sachverhalt aus, wonach nämlich die Schwankungen, dargestellt durch die mittlere Abweichung, um so mehr zum Vorschein kommen, je kleiner das betrachtete Volumelement, also je kleiner ν . Beide Gleichungen, (31) und (32), sind durch die Versuche bestätigt worden, was beweist, daß die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsätze hier zulässig ist.

§ 17. Eng verbunden mit den Schwankungen ist die Diffusion von Kolloiden. Aus der Theorie der Gase ist es ja bekannt, daß die Diffusion nur eine Folge der Wärmebewegung ist. Beim absoluten Nullpunkt z. B. wäre jede Diffusion ausgeschlossen, trotz bestehender Konzentrationsunterschiede. Das Grundgesetz, welches die Diffusion von Teilchen, welche regellose Bewegungen ausführen, beherrscht, ist die bekannte Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots \dots \dots (33)$$

in welcher c die (molare) Konzentration und D den Diffusionskoeffizienten bedeutet. Es ist bemerkenswert, daß diese Grundgleichung nichts anderes als die molekulare Unordnung der Bewegungen und die Unabhängigkeit der Teilchen voneinander voraussetzt. Denkt man sich die kolloide Lösung mit dem reinen Dispersionsmittel benachbart (etwa mit ihm überschichtet), so wird an der Grenzfläche pro Flächen- und Zeiteinheit eine der Konzentration proportionale Anzahl von Micellen heraustreten.

Diesen Ausdruck kann man bei Kolloiden durch mikroskopische Beobachtungen auf seine Richtigkeit prüfen. Da nämlich rechts alle Größen bekannt oder meßbar sind, so ist D leicht zu berechnen. Er ist andererseits in einfachem Zusammenhang mit dem sogenannten mittleren Verschiebungsquadrat der Teilchen.

Beobachtet man nämlich ein Teilchen während einer gewissen Zeit t , so wird man finden, daß es seinen Ort während derselben geändert hat. Untersucht man viele Micellen, so wird man finden, daß ihre Verschiebungen x (immer nach derselben Koordinate genommen) verschieden sind und sich in gleicher Weise nach den beiden entgegengesetzten Richtungen verteilen. Ihr algebraischer Mittelwert muß demnach Null sein. Bildet man jedoch die Quadrate der Einzelwerte, so wird der Mittelwert von Null verschieden sein. Derselbe, $\overline{x^2}$, ist nun mikroskopisch meßbar, indem man die Verschiebung während einer bestimmten Zeitdauer in einer bestimmten Koordinatenrichtung für viele Micellen mißt und den Mittelwert der Quadrate bildet.

$\overline{x^2}$ ist aber auch theoretisch ableitbar und steht im denkbar einfachsten Verhältnis zum Diffusionskoeffizienten. An und für sich ist ja schon denkbar, daß $\overline{x^2}$ (für eine gegebene Zeit t) mit D ansteigt. Zur Ableitung des Zusammenhangs denke man sich in einer Röhre vom Querschnitt 1 und der Achsenrichtung x zur Zeit $t = 0$ eine gewisse Anzahl von Micellen im Koordinatenanfangspunkt vorhanden. Ist die Röhre mit dem Lösungsmittel gefüllt, so werden die Teilchen allmählich von der Mitte wegdiffundieren. Wir fragen nun nach der Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen zur Zeit t die Verschiebung x erfahren hat. Diese Wahrscheinlichkeit $w dx$ wird eine Funktion sowohl von t wie von x sein. Ist die Anzahl der Micellenmole für $t = 0$ und $x = 0$: K , so wird nach der Zeit t in x oder genauer zwischen x und $x + dx$ die Molenanzahl $K w dx$ vorhanden sein, die Konzentration daselbst also $K w$ betragen. Da es sich andererseits um einen Spezialfall von Diffusion handelt, für welchen Gleichung (33) gültig sein muß, so ist nichts anderes zu tun als dieselbe zu integrieren. Das Integral wird die eben genannte Konzentration $K w$ geben müssen. Die Integration ergibt

$$\frac{C}{\sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} + C_1 x + C_2.$$

Die Konstante C_1 gibt den stationären, von Anfang an vorhandenen Konzentrationsabfall an und C_2 die ursprüngliche Konzentration. Alle beide interessieren uns nicht. Dagegen ist der erste Term die gesuchte Wahrscheinlichkeit. C berechnet sich daraus, daß der Ausdruck von $x = -\infty$ bis $+\infty$ integriert, offenbar die ganze Menge an Micellen also K ergeben muß. Daraus errechnet sich sofort $C = \frac{K}{2\sqrt{\pi}}$, also für w

$$w = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \dots \dots \dots (35)$$

Multipliziert man diesen Ausdruck mit x^2 und integriert wieder von $x = -\infty$ bis $+\infty$, so erhält man \bar{x}^2 , und zwar ergibt sich, wie die einfache Integration zeigt,

$$\bar{x}^2 = 2Dt \dots \dots \dots (36)$$

Der aus (34) berechnete Wert von D läßt sich also experimentell prüfen und wurde in der Tat als mit der Theorie übereinstimmend gefunden.

Die Gleichung (35) hat besonderes Interesse, weil sie der Gaußschen Fehlerfunktion völlig analog gebaut ist. Aber auch dem Sinne nach sind beide Gleichungen identisch, da sie die wahrscheinlichste Art der Streuung um einen Mittelwert angeben, nur die Variablen haben in beiden Fällen andere Bedeutung. Die Analogie wird besonders augenfällig, wenn man die Gleichung (35) folgenderweise schreibt:

$$w = \frac{1}{\sqrt{2\pi x^2}} e^{-\frac{x^2}{2x^2}}$$

Wir haben sie durch Integration der Differentialgleichung (33) erhalten, welche ihrerseits nur auf einfacher Wahrscheinlichkeitsbetrachtung beruht. Man kann aber Gleichung (35) auch direkt ableiten, wenn man annimmt, daß die Bewegung der Micelle aus einzelnen gleich großen Strecken besteht, die ständig aufeinanderfolgen, die Richtung aber nach den Sätzen der Wahrscheinlichkeit entweder behalten oder umkehren. Diese einfache Annahme führt in recht anschaulicher Weise auch direkt zu derselben Verteilung.

§ 18. Auf Grund des vorigen Paragraphen kann man nun die Theorie der Schwankungen noch weiter ausbauen. Man kann nicht nur angeben, welche Wahrscheinlichkeit an und für sich

eine bestimmte Teilchenzahl hat, sondern durch Hineinbeziehung des Zeitbegriffs auch die wahrscheinlichste Änderung der Teilchenzahl innerhalb einer gegebenen Zeitdauer berechnen. Es sei wieder ein Volumelement v ins Auge gefaßt, und die betreffende Zeitdauer sei t . Bezeichnen wir die Wahrscheinlichkeit, daß ein gegebenes Teilchen, welches in v enthalten ist, während t aus dem Volumelement herausgetreten ist, mit P . Die Wahrscheinlichkeit für das Verweilen des betreffenden Teilchens in v ist dann $1 - P$. Sind insgesamt n Elemente in v zur Zeit $t = 0$, dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zur Zeit t m Elemente herausgetreten und $n - m$ darin geblieben sind, nach demselben Prinzip wie in § 16

$$\binom{n}{m} P^m (1 - P)^{n-m} \dots \dots \dots (37)$$

Dies gilt für den Austritt von m Teilchen, falls anfangs n in v waren. Da die Wahrscheinlichkeit dieses Anfangszustandes w_n ist, so gilt für die Wahrscheinlichkeit des gegebenen Falles

$$w_n \binom{n}{m} P^m (1 - P)^{n-m}$$

und für den Austritt von m Teilchen unabhängig vom Anfangszustand nach dem Additionstheorem:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{n=m}^{\infty} w_n \binom{n}{m} P^m (1 - P)^{n-m} &= \sum_{n=m}^{\infty} \frac{e^{-\nu} P^m \nu^n (1 - P)^{n-m}}{m! (n - m)!} \\ &= \frac{e^{-\nu} (P \nu)^m}{m!} \sum_{(n-m)=0}^{\infty} \frac{[\nu (1 - P)]^{n-m}}{(n - m)!} = \frac{e^{-\nu} (P \nu)^m}{m!} e^{\nu (1 - P)} \\ &= e^{-\nu P} \frac{(\nu P)^m}{m!} \end{aligned} \right\} (38)$$

Für den Eintritt von m Teilchen unabhängig vom Anfangszustand muß wegen des stationären Gleichgewichts dieselbe Wahrscheinlichkeit gelten.

Nach dem Austritt und Eintritt soll jetzt die Wahrscheinlichkeit einer Änderung um m Teilchen berechnet werden, und zwar für die Anfangszahl n . Diese Änderung kann in n verschiedenen Arten erfolgen. Es sei m positiv gedacht, also handele es sich um eine Zunahme der Teilchenzahl. Es können dann m Teilchen hinzukommen oder 1 Teilchen austreten und $m + 1$ eintreten, 2 Teilchen austreten und $m + 2$ eintreten, im allgemeinen k austreten und $m + k$ eintreten. Es muß nur $k < n$.

Die Wahrscheinlichkeit dieses letztgenannten Falles ist gemäß der Austrittswahrscheinlichkeit (37) und Eintrittswahrscheinlichkeit (38) — von welchen, wie ersichtlich, letztere von der Anfangszahl n unabhängig ist —

$$\binom{n}{k} P^k (1 - P)^{n-k} e^{-\nu P} \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!}.$$

Da die Wahrscheinlichkeit der erwähnten Änderung in n verschiedenen Weisen zustande kommen kann, so ist dieselbe eine n -fache Summe:

$$w_{n,m} = e^{-\nu P} \sum_{k=0}^{k=n} \binom{n}{k} P^k (1 - P)^{n-k} \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!} \dots \quad (39)$$

Ein ganz analoger Ausdruck ergibt sich für den Fall, daß m negativ ist. Daraus ergibt sich die durchschnittliche Änderung \bar{A}_n für die Anfangszahl n zu

$$\bar{A}_n = \sum_{m=-n}^{m=\infty} m w_{n,m}.$$

Die Summation ist zwar umständlich, aber ähnlich wie die bei (38) durchgeführte. Sie ergibt

$$\bar{A}_n = (\nu - n) P \dots \dots \dots (40)$$

Bildet man das mittlere Quadrat, und zwar unabhängig vom Anfangszustand, also

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} w_n \sum_{m=-n}^{m=\infty} m^2 w_{n,m},$$

so findet man es zu

$$\bar{A}^2 = 2 \nu P \dots \dots \dots (40 a)$$

Die Gleichungen (40) und (40 a) sind dem Verständnis leicht nahe-zubringen. Man kann nämlich die Ausdrücke \bar{A}_n und \bar{A}^2 für lange Zeitintervalle unmittelbar angeben. Ist für $t = 0$ die Anzahl der Teilchen im Volumelement n , so ist die Anzahl derselben nach einer langen Zeitperiode unabhängig von n und am wahrscheinlichsten ν . Die mittlere Zunahme ist daher $(\nu - n)$. Dies ist aber im Einklang mit (40), da P , die Wahrscheinlichkeit des Austritts eines Teilchens für $t = \infty$ gleich 1 sein muß. Ist die Zeit kürzer und dementsprechend $P < 1$, so muß der Grenzwert mit diesem Wahrscheinlichkeitsfaktor multipliziert werden. Je kürzer die Zeitperiode ist, um so geringer wird die mittlere Änderung ausfallen.

Ebenso ist es mit $\overline{A^2}$. Hier ist $\overline{(n_1 - n_2)^2}$ zu bilden, wo n_1 und n_2 voneinander unabhängige Zahlenwerte sind. Nun gilt

$$\overline{(n_1 - n_2)^2} = \overline{(n_1 - v)^2} + \overline{(n_2 - v)^2} - 2\overline{(n_1 - v)(n_2 - v)} = 2\overline{\delta^2}v^2 = 2v.$$

Dieser Ausdruck stimmt auch mit (40a) überein, wenn $P = 1$ gesetzt ist. Für kleinere Zahlen ist er wieder mit dem entsprechenden echten Bruch zu multiplizieren.

Es erübrigt sich, noch über P einiges zu sagen. Seine Berechnung ist im wesentlichen einfach, die spezielle Durchführung ist Aufgabe der Integration. Sein Wert wird nämlich ganz wesentlich von der Form des Volumelements v abhängen. Den allgemeinen Ausdruck, auf den wir uns hier beschränken wollen, erhält man folgendermaßen. Es sei zunächst das betreffende Teilchen an einem bestimmten Ort innerhalb v ins Auge gefaßt, dann ist nach (35), wenn man die drei analogen Gleichungen für die drei Koordinatenachsen multipliziert, die Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen nach der Zeit t in einem gegebenen Volumelement dV sich befindet, welches vom Anfangsort um r entfernt ist:

$$\frac{1}{8\sqrt{\pi Dt^3}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} dV.$$

Dies muß jetzt mit $\frac{dv}{v}$ multipliziert werden, da die Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen gerade an dem betrachteten Ort innerhalb v liegt, $\frac{dv}{v}$ beträgt. Der so erhaltene Ausdruck nach v integriert. — wobei also dV konstant bleibt — ergibt die Wahrscheinlichkeit, daß ein innerhalb v gelegenes Teilchen von unbestimmtem Anfangsort nach t in dV sich befindet. Das so erhaltene Integral nach dV über den ganzen Raum außerhalb v integriert, also

$$P = \frac{1}{8v\sqrt{\pi Dt^3}} \int \int e^{-\frac{r^2}{4Dt}} dv dV \dots \dots (41)$$

ergibt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen in v nach der Zeit t von v ausgetreten ist. Wie ersichtlich, handelt es sich hier tatsächlich darum, von Fall zu Fall spezielle Integrationen auszuführen. v. Smoluchowski hat die Berechnung für zwei praktisch vorkommende Formen des beobachteten Volumelements durchgeführt.

Experimentell sind diese Gleichungen auch geprüft worden. Aus dem beobachteten Wert für \overline{Z}^2 ist aus (40a) P errechnet, und damit aus (40) die einzelnen \overline{Z}_n -Werte. Sie stimmen gut mit den aus den Beobachtungen sich ergebenden Werten. Der Zahlenwert für P aus (40a) war mit dem theoretischen aus (41) berechneten auch in guter Übereinstimmung.

Diese ganzen Darlegungen werfen ein besonders helles Licht auf das Wesen des zweiten Hauptsatzes. Ist doch eine der einfachsten Forderungen desselben, daß in einem Gase (also auch in einer kolloiden Lösung) die Dichte beim Gleichgewicht eine Konstante sein muß. Wir sehen jetzt, daß dieser Satz bloß für den Mittelwert der Dichte gilt, nicht aber für die tatsächlichen augenblicklichen Werte derselben. Die Sätze der Thermodynamik beruhen eben auf der Anwendung der Wahrscheinlichkeitssätze an einem System sehr vieler Einzelteilchen, welche sich, jedes einzeln genommen, zwar streng nach den Gesetzen der Mechanik bewegen, in ihrer Gesamtheit jedoch den Sätzen der Wahrscheinlichkeit und somit der statistischen Mechanik unterworfen sind. Der Grund dafür ist die schon erwähnte weitgehende Unabhängigkeit der Einzelteile. (Daß Nachbarpartikel gewisse Kräfte aufeinander ausüben können, ändert an dem Sachverhalt prinzipiell nichts.)

Somit sind auch die Sätze der Thermodynamik nur Wahrscheinlichkeitssätze. Daß die Dichte in jedem Volumelement konstant ist, gilt für große Volume mit einer Wahrscheinlichkeit, welche hart an 1 grenzt. Je kleiner die Volumelemente sind, um so größer die Schwankungen um den Mittelwert. Insbesondere ist zu beachten, daß jeder spezielle Vorgang, also die Änderung der Teilchenzahl von n auf m ebenso wahrscheinlich sein muß, wie die umgekehrte, da ja diese Einzelvorgänge auf rein mechanischen Gesetzen beruhen, welche vollständig reversibel sind. Die Wahrscheinlichkeit des erstgenannten Vorganges ist

$$w_n w_{n, m}$$

und des umgekehrten Vorganges

$$w_m w_{m, n}$$

Rechnet man spezielle Beispiele durch, so findet man auf Grund der gegebenen Ausdrücke Gleichheit der beiden. Auch in dem Sonderfall, daß n etwa gleich ν ist und m davon wesentlich ver-

schieden, ist die Änderung $\nu \rightarrow m$ ebenso wahrscheinlich wie die umgekehrte $m \rightarrow \nu$, obwohl das zunächst paradox klingt.

Ganz anders natürlich, wenn man von m ausgeht und allein die Wahrscheinlichkeit $w_{m, n}$ ins Auge faßt: dann wird man finden, daß stets eine Annäherung an ν am wahrscheinlichsten ist. Diese Einseitigkeit ist nicht im Widerspruch mit der Mechanik, genügt aber vollkommen, um die Einseitigkeit im zweiten Hauptsatz zu erklären. Sie wird aber immer nur mit einer Wahrscheinlichkeit gelten, welche sich um so mehr der Sicherheit nähert, je größer die Anzahl der Einzelteile ist.

§ 19. In diesem Zusammenhang sei kurz der Vorgang der Koagulation von Kolloiden erörtert. Es ist nämlich von Smoluchowski auch versucht worden, die Koagulation mathematisch vom Standpunkt der Brownschen Bewegung zu behandeln. Er nimmt an, daß jeder Zusammenstoß, der zwischen zwei Teilchen stattfindet, zu einem Haftenbleiben der Teilchen führt. Aus der Anzahl der Zusammenstöße kann man daher den zeitlichen Verlauf der Koagulation ermitteln. Wir betrachten eine Kugelfläche vom Radius r_0 innerhalb der kolloiden Lösung, fassen also ein bestimmtes Teilchen ins Auge und berechnen die Anzahl der Teilchen, welche in der Zeiteinheit durch die Wärmebewegung an diese Kugelfläche herantritt. Man muß daher die Differentialgleichung (33) für diesen speziellen Fall integrieren. Führt man Polarkoordinaten ein und bedenkt, daß die Differentialquotienten nach den Winkelkoordinaten verschwinden, so nimmt die Gleichung die Form an:

$$\frac{\partial (rc)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 (rc)}{\partial r^2}.$$

Die Grenzbedingungen lauten so, daß für $t = 0$ für alle r $c = C$ ist und für $r = r_0$ für alle t $c = 0$ beträgt. Diese letztere Bedingung besagt, daß die Kugelfläche alle Teilchen, die an sie herankommen, sofort wegadsorbiert (infolge der Verschmelzung mit ihnen), so daß ihre Konzentration daselbst stets Null sein muß. Dadurch wird sich, von $t = 0$ ab gerechnet, in kurzer Zeit ein stationärer Zustand entwickeln, der von der Zeit unabhängig ist und der sich als Lösung der Differentialgleichung für diesen Fall zu

$$c = C \left(1 - \frac{r_0}{r} \right)$$

ergibt. Für $r = r_0$ ist $c = 0$, und für $r = \infty$ ist $c = C$, wie zu erwarten. Dies gilt, wie gesagt, nicht für den allerersten Zeitabschnitt nach $t = 0$, wird aber in kürzester Zeit (der Größenordnung nach in 10^{-3} Sekunden) erreicht. Das Diffusionsgefälle für $r = r_0$ beträgt daher $\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=r_0} = \frac{C}{r_0}$. Die an die ganze Kugeloberfläche herantretende Menge ist für die Zeiteinheit

$$4 \pi r_0^2 D \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 4 \pi r_0 D C.$$

In dieser Berechnung ist bisher nicht beachtet worden, daß die adsorbierende Kugeloberfläche auch Wärmebewegung ausführt. Wie sich zeigen läßt, trägt man diesem Umstand durch Einsetzen von $2D$ anstatt D Rechnung. r_0 bedeutet in dieser Betrachtung, ähnlich wie im vorigen Abschnitt, einen gewissen Mittelwert der verschiedenen vorhandenen Teilchenradien. Führen wir statt C die Teilchenzahl ν ein, so ist mithin

$$8 \pi r_0 D \nu$$

die Anzahl Zusammenstöße, die ein Teilchen in der Zeiteinheit erleidet, die Anzahl der in der Volumeinheit stattfindenden Zusammenstöße ist demnach

$$4 \pi r_0 D \nu^2.$$

Nehmen wir jetzt an, daß die Koagulation von einem bestimmten Zeitpunkt an ($t = 0$) beginnt, welcher etwa durch Zufügen eines koagulierenden Agens bestimmt wird. In diesem Zeitpunkt sollen alle Teilchen eine gewisse Anfangsgröße besitzen, ihre Anzahl in der Volumeinheit sei ν_1 . Da diese Teilchen infolge der Koagulation an Zahl stets abnehmen, ist ν_1 eine Funktion der Zeit. Die Gesamtzahl aller Teilchen von verschiedener Größe sei $\Sigma \nu$. Die Anzahl der Zusammenstöße zwischen den Einzelteilchen ist $4 \pi r_0 D \nu_1^2$, der Verlust an Einzelteilchen demzufolge: $8 \pi r_0 D \nu_1^2$. Die Anzahl der Zusammenstöße zwischen Einzelteilchen mit Teilchen anderer Größe ist $8 \pi r_0 D \nu_1 (\Sigma \nu - \nu_1)$, um denselben Betrag nimmt die Zahl der Einzelteile auch noch ab. Zusammenfassend über alle möglichen Kollisionen hat man

$$\frac{d\nu_1}{dt} = - 8 \pi r_0 D \nu_1 \Sigma \nu.$$

Betrachten wir nun die Teilchen, welche aus zwei Einzelteilchen entstanden sind, deren Zahl ν_2 sei, so nimmt ihre Zahl in der Zeiteinheit um $4\pi r_0 D \nu_1^2$ zu und um $8\pi r_0 D \nu_2 \Sigma \nu$ ab. Daher

$$\frac{d\nu_2}{dt} = 8\pi r_0 D \left(\frac{\nu_1^2}{2} - \nu_2 \Sigma \nu \right).$$

Ebenso für die Dreiertheilchen (entstanden aus einem Einfach- und einem Doppelteilchen), ν_3 an Zahl:

$$\frac{d\nu_3}{dt} = 8\pi r_0 D (\nu_1 \nu_2 - \nu_3 \Sigma \nu).$$

Dieses System von Differentialgleichungen, welches von ν_1 bis ν_∞ nach ähnlichem Schema aufgebaut ist, hat zur Lösung

$$\nu_m = \frac{\nu_0 (\beta t)^{m-1}}{(1 + \beta t)^{m+1}} \cdot \dots \cdot \dots \cdot \dots \quad (42)$$

wo ν_m die Anzahl der Teilchen bestehend aus m Einzelteilen, ν_0 die Zahl der Teilchen für $t = 0$ und $\beta = 4\pi r_0 D \nu_0$ bedeutet. Man sieht daraus, daß ν_1 , für welches gilt:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{(1 + \beta t)^2},$$

von ν_0 allmählich auf Null abfällt. Die Anzahl aller übrigen Teilchenarten nimmt zuerst zu, geht durch ein Maximum und fällt allmählich auch auf Null ab. $\Sigma \nu$ beträgt

$$\Sigma \nu = \frac{\nu_0}{1 + \beta t},$$

nimmt also mit der Zeit auch ab.

Soweit ein Vergleich mit dem Experimentalmaterial möglich ist, besteht vielfach eine Übereinstimmung, wenn auch andererseits eine Abweichung der Tatsachen von der Theorie wegen der stark vernachlässigenden Annahmen nicht zu verwundern ist.

VI. Das Gleichgewicht der Ionen.

§ 20. Nach Erörterung der Existenzbedingungen und der Verteilung der kolloiden Teilchen in der dispergierenden Phase soll jetzt das Gleichgewicht der gleichzeitig stets vorhandenen Ionen behandelt werden. Dies folgt einerseits systematisch auf das Vorangegangene, da doch der Zustand des ganzen Systems nur dadurch vollständig bekannt sein wird. Andererseits erfüllt diese Betrachtung gerade jene Lücke, welche in der bisherigen mathematischen Behandlung übriggeblieben ist. Als ein wichtiges Charakteristikum der Teilchen ist nämlich zunächst ihr Radius erkannt worden. Dann zeigten wir, daß zwischen demselben und der Ladung der Teilchen eine enge Beziehung besteht. Es kommt nun darauf an, diese Ladung, oder, was auf dasselbe hinausläuft, das Potential des Teilchens gegen die Umgebung in der Abhängigkeit von gewissen bestimmenden Größen festzusetzen. Diese bestimmenden Größen sind nun aber gerade die Ionen, auf deren Verteilung an der Grenzfläche zwischen Micelle und Lösung es also ankommt.

Die Behandlung dieser Frage sieht auf den ersten Augenblick leichter aus, als sie ist. Denn das Bild einer Micelle, welche von einer Doppelschicht umgeben ist, gibt noch keine reelle Erklärung für das Wesen der Ladung. Die im zweiten Abschnitt erörterte Struktur der diffusen Belegung führt zwar einen Schritt weiter, läßt aber die Frage nach dem Ursprung der inneren, als monomolekular gedachten Belegung ganz offen. Was nun diese kausale Seite der Frage betrifft, so läßt sich im allgemeinen dreierlei denken. Erstens könnte es sich darum handeln, daß die Micelle als eine Phase für sich aufgefaßt wird, die mit dem Lösungsmittel, als einer zweiten Phase, in Berührung steht. Wie nun ganz allgemein an der Grenze zweier Phasen, welche Ionen enthalten, eine sogenannte Nernstsche Potentialdifferenz sich ausbildet, so wäre der Fall auch hier. Diese Möglichkeit ist häufig sicher verwirklicht, wenn auch nicht in allen Fällen. Erstens muß das Teilchen eine gewisse Größe überschreiten, denn die kleinsten, amikronischen Micellen, die aus einer relativ gar nicht zu großen Anzahl von Molekeln bestehen, sind doch nicht

gut als eigentliche Phase für sich aufzufassen. Dazu gehört nämlich, daß die Grenzfläche, wo besondere molekulare Zusatzfelder herrschen, im Verhältnis zum Volumen in den Hintergrund tritt. Dies trifft aber für ganz kleine Kugeln nicht zu. Deshalb ist die Auffassung der Ladung als thermodynamische Ionenverteilung nur für mindestens submikronische Größenordnung berechtigt. Eine zweite Bedingung für die Gültigkeit dieser Auffassung ist die, daß die in der wässerigen Lösung vorhandenen Ionen in der Kolloidphase eine endliche Löslichkeit besitzen sollen. Ist diese zu gering, so können die Ionen keinesfalls potentialprägend wirken, werden sich vielmehr selbst den anderen etwa vorhandenen Potentialen anpassen, ebenso wie sich etwa das Potential der verschiedenen Ionen im Falle Metall-Metallsalzlösung dem durch das Eigenion bedingten Potential anpaßt. Diese Bedingung ist aber nur in verhältnismäßig wenigen Fällen erfüllt, wodurch die Bedeutung dieses Falles wiederum eingeschränkt wird. Denn die kristallitartigen Micellen (man denke etwa an Silberchlorid) besitzen für die verschiedenen Ionen sicher keine nennenswerte Löslichkeit. Die als Riesenmolekeln aufzufassenden Micellen (Stärke, Eiweiß) werden diese Eigenschaft auch nicht haben. Am ehesten kommen noch die Emulsoide in Betracht, wo die dispergierte Phase auch als flüssig aufzufassen ist (etwa eine Seifenlösung) oder auch allerfeinste Emulsionen organischer Flüssigkeiten. Da wird eine Nernstsche Verteilung wohl vorkommen.

Gemäß dieser Betrachtung scheiden also allzu kleine sowie für Ionen nicht aufnahmefähige Teilchen aus. Wie soll man sich hier das Potential denken? Bei der ersten Gruppe, nämlich bei den sehr kleinen Micellen, liegt der Gedanke nahe, daß es sich hier nur um große Molekeln handelt, welche ebenso dissoziieren können wie die anderen. Sind sie etwa säureartige Körper, dann dissoziieren sie Wasserstoffionen ab, das negative Säureradikal bleibt zurück und bildet die negativ geladene Micelle, während die äußere Belegung derselben durch äquivalente Wasserstoff- oder Alkalimetallionen dargestellt wird.

Dieser Gedanke ist ganz sicher richtig, aber wieder, wie die erste Lösung unseres Problems, nur für bestimmte Fälle. Die Kleinheit der Micelle ist diesbezüglich eine notwendige Bedingung, denn nur solange sie keine besondere Phase für sich darstellt,

kann man sie als in dem dispergierenden Mittel gelöst betrachten und die üblichen Sätze der Dissoziation auf sie anwenden. Dies wird für Eiweißkörper, hochmolekulare Kohlehydrate, anorganische Hydroxyde (Eisen, Chrom usw.) sicher zutreffen.

Handelt es sich endlich um größere Teilchen, die nicht mehr als Molekeln aufzufassen sind, die jedoch für die gelösten Ionen nicht durchlässig sind (wie z. B. die Metallsole), so muß eben die Grenzfläche besonders betrachtet werden. Das Volum gilt weder als Molekel noch als gesonderte zweite Phase, vielmehr als Träger einer Grenzfläche mit besonderen Eigenschaften. Die Ionen werden sich an dieser Grenzfläche höchstwahrscheinlich monomolekular nach Maßgabe ihrer Adsorbierbarkeit — genauere Definition siehe unten — ansammeln und so die innere Belegung bilden. Die äußere setzt sich daran nach den schon bekannten Gesetzen an. Dies wäre also die dritte Lösung des Problems, die vielleicht die wichtigste von den dreien ist.

Die drei Möglichkeiten: Ionenverteilung, Dissoziation und Ionenadsorption sind Grenzfälle, die in manchen Fällen allein für sich vorkommen, vielfach aber ineinander übergehen. So z. B. wird eine Verteilung meist mit einer Adsorption kombiniert sein oder eine einfache Dissoziation bei allmählich wachsendem Radius in den Adsorptionsfall übergehen. Es soll der Einfachheit halber trotzdem versucht werden, diese Fälle auseinander zu halten und sie gesondert zu behandeln. Was besonders betont sein möge, so handelt es sich im folgenden nicht etwa um verschiedene Theorien, welche miteinander kämpfen, sondern um verschiedene Erklärungsmöglichkeiten, die je nach dem Spezialfall verwirklicht sind und häufig gleichzeitig vorliegen.

§ 21. Es soll zunächst das Verteilungspotential in der Abhängigkeit von Art und Konzentration der in der Lösung vorhandenen Ionen erörtert werden. Da ist es nun am besten, den einfachen Fall ins Auge zu fassen, daß nur ein einwertiger Elektrolyt von der Konzentration c zugegen ist. Im Gleichgewicht sei seine Konzentration in der dispersen Phase c' . Man führt nun am zweckmäßigsten die Ionenverteilungskoeffizienten γ_k und γ_a für Kation und Anion ein, indem idealisierend die Grenze geometrisch flächenartig gedacht wird, an deren beiden Seiten die Konzentrationen eines Ions im Verhältnis von γ zueinander

stehen. Die Potentialdifferenzen selbst verlaufen in den Phasen beiderseits von der Grenze. Für das Kation gilt offenbar

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_k c}{c'}$$

und für das Anion

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{c'}{\gamma_a c}$$

Aus der Gleichsetzung beider folgen

$$c' = \sqrt{\gamma_k \gamma_a c} \dots \dots \dots (43)$$

und

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\frac{\gamma_k}{\gamma_a}} \dots \dots \dots (44)$$

Das Potential wäre unabhängig von der Konzentration und nur von der Art der Ionen abhängig. Dies trifft jedoch in dieser einfachsten Form nicht zu. Sogar bei der Messung der thermodynamischen Potentialdifferenzen zwischen zwei flüssigen Phasen ist eine Konzentrationsabhängigkeit vorhanden.

Dies läßt mehrere Deutungen zu. Der Fall, daß die disperse Phase bezüglich eines Ions eine reversible Elektrode darstellt, in der die Konzentration dieses Ions eine konstante ist, und daß die übliche bei Metallen anzutreffende Konzentrationsabhängigkeit auftritt, hat wohl bei Kolloiden keine allzu große Bedeutung.

Eine andere Möglichkeit wäre dagegen, daß an Stelle der Konzentrationen die Aktivitäten einzuführen sind. Jedoch läßt sich zeigen, daß im allgemeinen diese Abänderung keine Veränderlichkeit des Potentials mitbedingt, nur eine solche des Verteilungskoeffizienten des Elektrolyten, welcher nach der obigen Darstellung auch konstant ist ($\sqrt{\gamma_k \gamma_a}$). Die Aktivitätskoeffizienten lauten nach der Debyeschen Theorie ¹⁸⁾

$$e^{-k \sqrt{c}},$$

wo k insbesondere von der Temperatur und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels (von beiden in der $-\frac{3}{2}$ -Potenz) abhängt. Die Potentiale sind dann von der Form

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_k c e^{-k \sqrt{c}}}{c' e^{-k' \sqrt{c'}}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c' e^{-k' \sqrt{c'}}}{\gamma_a c e^{-k \sqrt{c}}},$$

woraus sich zwar

$$\frac{c'}{c} = \sqrt{\gamma_k \gamma_a} e^{k' \sqrt{c'} - k \sqrt{c}}$$

ergibt, jedoch hat man für φ denselben Ausdruck wie früher.

Die richtige Lösung der Frage scheint mir die zu sein, wonach wir es nicht mit einem Elektrolyten zu tun haben, sondern mit mehreren, die sich je nach ihrer Konzentration gegenseitig verdrängen. Fügt man einen Elektrolyten in immer steigender Menge zu einer kolloiden Lösung, so findet derselbe stets, wenn die Lösung praktisch noch so „elektrolytfrei“ ist, einen anderen Elektrolyten vor, der vor ihm das Potential bestimmt hat und dessen Potential jetzt allmählich durch sein eigenes verdrängt wird. Auch wenn vorhin destilliertes Wasser zugegen war, so können doch sowohl die H'- und OH'-Ionen, wie die Ionen der dispersen Phase selbst das Potential bestimmt haben. Auf Ionen, die von der Herstellung der kolloiden Lösung herrühren und nicht leicht zu entfernen sind, ist auch hinzuweisen. Ganz auffällig ist es, wie die Ladung eines und desselben Grundmaterials in destilliertem Wasser von seiner Herkunft abhängt (z. B. BaSO₄).

Die Aufgabe läßt sich auch leicht mathematisch fassen. Es handle sich darum, daß ein Elektrolyt allmählich durch einen zweiten verdrängt wird, wobei das Potential zugleich vom einen zum anderen Grenzwert übergeht. Es sei die Konzentration der Kationen mit c_k , die der Anionen mit c_a bezeichnet, die Lösungstensionen mit γ . Die Kationen des ersten und zweiten Elektrolyten seien durch den Index 1 bzw. 2 gekennzeichnet, die Anionen seien gemeinsam. Die zwei Phasen sollen durch ungestrichene bzw. gestrichene Größen charakterisiert werden. Der Einfachheit halber wird von jeder Phase eine Volumeinheit betrachtet, was allerdings im Spezialfall von kolloiden Systemen entsprechend abzuändern ist, da das Volumen der dispersen Phase kleiner ist als das der dispergierenden (s. w. u.). Ist die (bekannte) Gesamtmenge des Elektrolyten C , so gilt zunächst

$$\begin{aligned} c_{k1} + c'_{k1} &= C_1, \\ c_{k2} + c'_{k2} &= C_2. \end{aligned}$$

Sodann lauten die Elektroneutralitätsgleichungen:

$$\begin{aligned} c_{k1} + c_{k2} &= c_a, \\ c'_{k1} + c'_{k2} &= c'_a. \end{aligned}$$

Aus der Gleichheit der Ionenpotentiale folgt:

$$\frac{\gamma_{k1} c_{k1}}{c'_{k1}} = \frac{\gamma_{k2} c_{k2}}{c'_{k2}}, \quad \frac{\gamma_{k1} c_{k1}}{c'_{k1}} = \frac{c'_a}{\gamma_a c_a}.$$

Aus diesen sechs Gleichungen lassen sich die sechs unbekanntenen Konzentrationen ermitteln und daraus zugleich die Potentiale. Im allgemeinsten Fall erhält man Gleichungen dritten Grades. Das Glied von der dritten Potenz fällt heraus, wenn $\gamma_{k_1} = \gamma_{k_2}$ ist, was aber nicht der Fall sein darf, da sonst die beiden Einzelpotentiale gleich werden. Aber auch wenn $\gamma_a \gamma_{k_1} = 1$, reduziert sich die Gleichung zu einer solchen zweiten Grades. Dies wollen wir nun einschränkend annehmen, indem zugleich $\gamma_a = \gamma_{k_1} = 1$ gesetzt wird. Dann läßt sich eine Gleichung von der Form

$$a c_{k_1}^2 + b c_{k_1} + c = 0$$

ableiten, wo

$$\begin{aligned} a &= (\gamma_{k_2} - 1) (2 C_1 + C_2), \\ b &= C_1^2 (1 - 3 \gamma_{k_2}) - 2 \gamma_{k_2} C_1 C_2, \\ c &= \gamma_{k_2} C_1^2 (C_1 + C_2). \end{aligned}$$

Aus c_{k_1} hat man dann

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{k_1}}{C_1 - c_{k_1}} \dots \dots \dots (45)$$

Es ist nun leicht zu zeigen, daß für $C_2 \ll C_1$, wenn also der erste Elektrolyt überwiegt,

$$c_{k_1} = \frac{C_1}{2}$$

und

$$\varphi = 0$$

werden, entsprechend dem Ausdruck $\sqrt{\frac{\gamma_k}{\gamma_a}}$, welcher für das Potential bei einem Elektrolyten maßgebend ist. Wird andererseits $C_2 \gg C_1$, ist also der zweite Elektrolyt im Überschuß, so wird

$$c_{k_1} = \frac{\sqrt{\gamma_{k_2}}}{1 + \sqrt{\gamma_{k_2}}} C_1$$

und

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\gamma_{k_2}}$$

entsprechend dem Einzelpotential des zweiten Elektrolyten. Der Übergang zwischen den beiden Grenzfällen, also beim allmählichen Zufügen des Elektrolyten 2 zu 1, erfolgt gemäß (45) kontinuierlich. Wie erwähnt, müssen die Grenzbedingungen den kolloiden Lösungen noch besonders angepaßt werden.

Nun ist mit diesen Erörterungen die Verteilungsfrage noch immer nicht ganz gelöst. Es handelt sich darum, daß die Werte

der φ Potentiale, die man mittelst statischer Methoden an zwei Phasen messen kann, eine ausgesprochene Unabhängigkeit von dem elektrokinetisch meßbaren Potential (siehe 7. Abschnitt) aufweisen, welches nach Freundlich²⁷⁾ und v. Smoluchowski²⁸⁾ den letzten in die Wasserphase ragenden Anteil des Potentials darstellt. Es ist klar, daß die Grenzflächenverhältnisse es sind, welche den Verlauf des Potentials derart abändern, daß dadurch ein vom thermodynamischen unabhängiges Element mit in das Spiel kommt. Dasselbe gehört demnach streng genommen zu unserer dritten Lösung des Problems.

Es soll nur kurz erörtert werden, daß der Einfluß der Oberfläche sich durch einen Kunstgriff ganz nach den bisherigen Gesetzen der thermodynamischen Verteilung behandeln läßt, wie dies vom Verfasser gezeigt worden ist²⁹⁾. (Ob diese Behandlungsart eine praktische ist, ist eine zweite Frage.) Man kann nämlich, und das wird in manchen Fällen zutreffen, zwischen disperser und dispergierender Phase eine Übergangs- oder Grenzphase annehmen. Der Übergang ist ja sicher allmählich und erfolgt in einer Weise, wie dies von van der Waals für den Übergang Flüssigkeit—Dampf angenommen wird (s. S. 11). Aber es gibt Fälle, wo die Annahme einer quasihomogenen Grenzphase berechtigt ist, so z. B. an der Grenze Glas—Wasser, wo eine in Wasser gequollene Glasschicht vorliegt³⁰⁾. Man hat da sozusagen drei Phasen an Stelle von zwei, die Ionenverteilung zwischen den beiden Hauptphasen gibt die Gesamtdifferenz φ , welche sich demnach in zwei Teile spaltet. Das Verhältnis der Einzelteile ist an und für sich unabhängig von φ , nur ihre algebraische Summe ist durch φ gegeben. Der Einzelteil zwischen Wasser und Grenzphase kann dann dem elektrokinetischen Potential gleichgesetzt werden. Dieser Teil bestimmt sich aus den Verteilungskoeffizienten der Ionen zwischen Wasser und Grenzphase ganz so wie die übrigen Verteilungspotentiale. Da die Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Grenzphase einerseits, kondensierte (z. B. Glas-) Phase andererseits voneinander weitgehend unabhängig sind (wenn auch ein gewisser Zusammenhang besteht), so wird die Unabhängigkeit des thermodynamischen und elektrokinetischen Potentials dadurch verständlich. Letztere sind der Rechnung ebenso zugänglich wie erstere und die Ausgangsgleichungen sind den vorigen ganz ähnlich. Nur die Grenzbedingungen sind passend zu wählen

Man kann z. B. ein silikatartiges Kolloid so behandeln, daß man die Existenz einer Säure in der Grenzphase von der Konzentration C_1 annimmt, so zwar, daß deren Anionen aus der Grenzphase nicht herauskommen können, also stets in der Konzentration C_1 vorhanden sind. Ein zweiter Elektrolyt von der Gesamtkonzentration C_2 befindet sich in der Lösung mit den Ionenkonstanten γ_{k2} und γ_{a2} . Nur darf jetzt keinesfalls das Volumen der beiden Phasen gleichgesetzt werden, das Volumen der Grenzphase, welches auf die Volumeinheit des Wassers fällt, sei V , wobei $V \ll 1$. Eine der Gleichungen muß dann lauten:

$$VC_1 = Vc'_{k1} + c_{k1},$$

wenn c_{k1} die zur Kolloidsäure gehörige Kationenkonzentration im Wasser, c'_{k1} dieselbe in der Grenzphase darstellt. Dann ergibt sich ähnlich wie vorhin, falls

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \pi,$$

indem V aus der Gleichung herausfällt,

$$\pi = \frac{-C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4\gamma_{k2}\gamma_{a2}C_2^2}}{2\gamma_{a2}C_2} \dots \dots \dots (46)$$

welches für kleine C_2 in

$$\pi = \frac{\gamma_{k2}C_2}{C_1}$$

und für große C_2 in

$$\pi = \sqrt{\frac{\gamma_{k2}}{\gamma_{a2}}}$$

übergeht. Das Potential ist anfangs negativ und geht, falls $\gamma_{k2} > \gamma_{a2}$ (man denke etwa an eine organische Farbbase wie Methylenblau), in einen positiven Grenzwert über. Es erfolgt ein allmähliches Verdrängen der ursprünglich vorhandenen Kationen c'_{k1} durch die organischen Kationen von höherer „Adsorbierbarkeit“. Diese Verdrängung, Austauschadsorption genannt, ist experimentell öfters festgestellt worden, wodurch die Berechtigung des gebrauchten Bildes hervorgeht.

§ 22. Nun können wir zur zweiten Lösung des Potentialproblems übergehen, welche den Vorgang nach dem Schema der Dissoziation von Elektrolyten behandelt. Daß eine Eiweißpartikel eine komplexe Molekel darstellt, ist klar. Sie dissoziiert dementsprechend H^- (und OH^-) Ionen ab, je nach der Wasserstoff-

zahl der Lösung und bleibt negativ (oder positiv) geladen zurück. Haben die einzelnen Gruppen verschiedene Dissoziationskonstanten, so kann man auf sie die üblichen Sätze über mehrwertige schwache Elektrolyte anwenden. Eine solche Ableitung findet in einer Arbeit von L. Michaelis⁸¹⁾ statt, der für diese zweite Auffassung besonders eingetreten ist. Er nimmt an, daß die einzelnen abdissoziierbaren H⁺-Ionen (n in einer Micelle) die bezüglichen Dissoziationskonstanten $k_1 k_2 \dots k_n$ haben, daß ferner der Dispersitätsgrad für dissoziierte und undissoziierte Teilchen derselbe ist. Dann erhält er in der üblichen Weise folgenden Ausdruck für den Dissoziationsrest (Verhältnis der Konzentration der ungeladenen zur Gesamtkonzentration der Micellen):

$$\varrho = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{h} + \frac{k_1 k_2}{h^2} + \dots + \frac{k_1 k_2 \dots k_n}{h_n}}$$

wo h die Wasserstoffzahl bedeutet. Daraus läßt sich der Reihe nach die Konzentration jeder Dissoziations- oder Ladungsstufe ermitteln. Es sind demnach verschieden geladene Micellen gleichzeitig vorhanden, wobei aber die Ladungen mit zunehmendem h allmählich abnehmen. Aus Ladung und Lösungskonzentration läßt sich in bekannter Weise das Potential der verschiedenen Micellen ermitteln. Eine Änderung der Teilchengröße ist hierbei nicht berücksichtigt.

Man kann die Sache aber auch so auffassen, daß man die Dissoziation einer einzelnen Molekel in der Micelle ins Auge faßt und die dissoziierten Molekeln als an der Grenzfläche sitzend auffaßt. Dieselben machen die Ladung der Micelle aus. Ihre Konzentration ist proportional ihrer Flächendichte bzw. der Flächenladung ω , während der Rest der Oberfläche der Konzentration der undissoziierten Molekeln proportional ist. Drückt C die Molekeldichte der Flächeneinheit aus, so gibt das Massenwirkungsgesetz

$$h\omega = k(C - \omega) \dots \dots \dots (47)$$

also eine Gleichung von genau derselben Form wie bei einfachen Elektrolyten. Hierbei würden die Micellen alle gleich geladen erscheinen. Aus ω ist wiederum leicht das Potential und auch der Radius der Teilchen zu entnehmen, welcher letzterer mit zunehmender Wasserstoffzahl zunimmt, bis Flockung eintritt.

Diese kurzen Bemerkungen mögen in diesem Zusammenhange genügen. Auf einen wichtigen Punkt sei noch hingewiesen. Die gegebene Darstellung bezieht sich nur auf das Abdissoziieren von H^+ - und OH^- -Ionen, entspricht also den schwachen Säuren und Basen. Demgegenüber ist eine Abhängigkeit des Potentials von allen anderen Ionen stark vorhanden. Wie ist nun dies im Sinne der Dissoziationsauffassung zu deuten?

Da begegnen wir dem sonderbaren Sachverhalt, daß die Erklärung dafür nicht wie bei den H^+ - und OH^- -Ionen von den molekulardispersen Elektrolyten auf Kolloide, sondern im Gegenteil von der Theorie der diffusen Doppelschichten auf die Elektrolyte übertragen wurde. Ich denke hierbei an die Debye-Hückelsche Theorie der starken Elektrolyte, deren Kernpunkt nichts anderes ist, als daß jedes Ion die innere Belegung einer diffusen kugelflächenförmigen Doppelschicht ist, für welche genau dieselben Gesetze gelten wie für die an makroskopischen und kolloiden Grenzflächen angenommenen Doppelschichten. In der Tat sind auch die Gleichungen übereinstimmend. Diese Erkenntnis Debyes wirft zugleich rückläufig Licht auf die Dissoziations- theorie der Kolloidpotentiale, indem sie diese Theorie auch für andere als H^+ - und OH^- -Ionen rechtfertigt. Es handelt sich bei den anderen Ionen um die bekannte statistische Verteilung in Gegenwart elektrischer Kräfte, welche die durchschnittliche Entfernung der Einzelladungen und dadurch ein scheinbares Dissoziationsgleichgewicht regelt. Man kann das so ausdrücken, daß die Dissoziation der Kolloidsalze stets eine totale ist und nur die Aktivität der Ladungen mit steigender Elektrolytkonzentration abnimmt. Auf jeden Fall wird die von Michaelis stets betonte Analogie zwischen Dissoziation und Kolloidaufladung auf diese Weise bestätigt. Der von den übrigen Ionen ausgeübte Einfluß auf das Kolloidpotential ist genau derselbe Neutralsalzeinfluß, wie dies etwa bei den Indikatoren oder überhaupt bei der Dissoziation schwacher Elektrolyte beobachtet wird. Die Micelle ist das Analogon zu dem Salz des schwachen Elektrolyten. Während aber dies bisher nur qualitativ geäußert wurde, ist dank der Debye- schen Theorie die Analogie auch quantitativ gesichert.

Die Analogie hat allerdings nur so lange praktische Bedeutung, als die Teilchen nicht zu groß sind. Denn wenn sie allmählich zu einer neuen Phase heranwachsen, ist das Bild der

dissoziierenden Molekel, wie erwähnt, nicht mehr angebracht. Der Einfluß fremder Ionen ist — sofern sie in die Micellenphase nicht eindringen und Verteilungspotentiale liefern — am besten durch Einführung der Oberflächenkräfte durchzuführen. Deren Natur ist uns schon aus dem 1. Abschnitt und, sofern es sich um Ionen handelt, aus dem 3. Abschnitt bekannt, und wir wollen nun zusehen, wie sich auf dieser Grundlage eine sehr brauchbare Darstellung der Grenzflächenpotentiale ergibt, die bei Kolloiden sicher viel allgemeiner anwendbar ist als die soeben besprochenen zwei Darstellungen.

§ 23. Im folgenden werden wir stets mit einer Arbeitsgröße zu tun haben, die wir, auf ein Molion bezogen, mit A bezeichnen wollen und die jene Arbeit angibt, die wir aufzuwenden haben, um ein Mol des betreffenden Ions aus dem Innern der Lösung an die betrachtete Grenzfläche zu bringen. Hierbei wird es sich hauptsächlich um die Arbeit der Kräfte handeln, die zwischen der elektrostatischen Ladung des Ions und der umgebenden Di- und Quadrupole wirksam sind. Nur wenn das Ion sehr groß ist, wie etwa organische Farbstoffionen und ähnliche, dann werden auch die Dipoleigenschaften des Ions mitwirken. Im besonderen wird A aus zwei Summanden bestehen, eine Zerlegung, wie sie ganz scharf auch von J. Loeb³²⁾ erkannt wurde. Der eine Summand ist die Arbeit, die gegen die Kräfte der Wassermolekeln zu leisten ist, der zweite Summand ist die Arbeit, die von den Kräften der zweiten, hier der Micellenphase geleistet wird. Mit dem ersten Teil haben wir uns im 3. Abschnitt beschäftigt und Ausdrücke für diese sogenannte Hydratationsarbeit hergeleitet, die wir mit H bezeichneten. Natürlich muß man bedenken, daß die Größe H die Arbeit längs des Weges Vakuum—Flüssigkeitsinnere bedeutet, daß also der Term, welcher die Arbeit vom Flüssigkeitsinnern bis zur Grenze angibt, $H/2$ sein muß. Dieser Ausdruck gilt aber nur dann, falls die zweite Phase Luft oder Dampf ist, wie etwa im Falle kleiner Gasbläschen, die im weitesten Sinne auch eine kolloide Verteilung darstellen und auch schon untersucht worden sind. In $H/2$ ist nämlich schon berücksichtigt, daß die halbe potentielle Energie des Ions auf das Niveau des Vakuums (bzw. Gases, was hier dasselbe ist) steigt. Ist aber die Micelle flüssig oder fest, so hat man, wenn wir jetzt der Einfach-

heit halber mit dem Bornschen Ansatz der konstanten Dielektrizitätskonstante rechnen, für die Zunahme an potentieller Energie beim Übergang zur Grenzfläche

$$\frac{N n^2 e^2}{4 \varepsilon d}$$

(nach den Bezeichnungen des 3. Abschnitts), während für die Abnahme infolge der zweiten Phase in entsprechender Weise gilt

$$\frac{N n^2 e^2}{4 \varepsilon' d'}$$

falls die gestrichenen Größen sich auf die Micellenphase beziehen. Auf diese Art kann man die zwei erwähnten Summanden bilden. Jedoch dürfte diese Betrachtung noch keineswegs erschöpfend sein. Bei größeren Ionen kommt das Dipolmoment m_i in Betracht. Auf Grund der entsprechenden Formeln im 1. Abschnitt werden die Terme in A jetzt lauten

$$\frac{\pi N^3 m_i^2}{27 R T} \cdot \frac{m^2 C}{d^3},$$

wenn m das Dipolmoment der Phasenmolekel, C ihre Moldichte und d wie vorhin die kürzeste Entfernung zwischen Ion und Phasenmolekel bedeutet. Wir haben dann insgesamt

$$A = \frac{N n^2 e^2}{4} \left(\frac{1}{\varepsilon d} - \frac{1}{\varepsilon' d'} \right) + \frac{\pi N^3 m_i^2}{27 R T} \left(\frac{m^2 C}{d^3} - \frac{m'^2 C'}{d'^3} \right) \quad (48)$$

wobei zu berücksichtigen ist, daß ε bzw. ε' Funktionen von m bzw. m' sind. Die auf Wasser bezüglichen Größen ε , m und C sind bekannt. Die Größen d werden häufig die Summen der Einzelradien sein, häufig aber, wie schon erwähnt, spezifischen Annäherungsmöglichkeiten Rechnung tragen, wodurch besondere Adsorbierbarkeiten (z. B. von Farbstoffionen an Kohle) erklärt werden können. Sonst hat die Wertigkeit einen starken Einfluß, insbesondere bei anorganischen Ionen, wo die Dipolterme weniger von Belang sind. Dies ist auch oft beobachtet worden. Außerdem kommt noch m_i , das Dipolmoment des Ions, in Betracht, was neuerdings auch der Berechnung zugänglich sein dürfte. Die Micelle geht mit ihrer Dichte und ihrem Dipolmoment in Rechnung. Zu bemerken ist noch, daß die Adsorbierbarkeit dem negativen Betrag von A gleichkommt, da A die Zunahme an potentieller Energie bei dem Übergang in die Grenzfläche be-

deutet. Wir wollen nun zeigen, wie sich auf Grund der so definierten Größe A die Ionenadsorption und damit das Grenzflächenpotential φ_0 behandeln läßt.

Es sei angenommen, daß alle in Lösung befindlichen Ionen unabhängig von ihrer thermodynamischen Verteilung (die oft tatsächlich zu vernachlässigen sein wird) sich an der Grenzfläche anreichern. Ist die Ladung, herrührend von den Kationen ω_k , von den Anionen ω_a , so ist die Gesamtladung

$$\omega = \omega_0 + \omega_k + \omega_a,$$

falls ω_0 eine gewisse, zu Anfang vor Zusatz des Elektrolyten bestehende Ladung bedeutet, die noch von der Herstellung der kolloiden Lösung herrührt. Es handelt sich darum, ω_k und ω_a in der Abhängigkeit von c , der Konzentration der Lösung zu ermitteln. Am einfachsten ist es, wie unter anderem auch vom Verfasser⁹⁾ und in einer neuen Arbeit von O. Stern⁸³⁾ betont worden ist, die Langmuirsche Adsorptionsisotherme anzunehmen, die gesondert für jedes Ion gelten soll. Die Ableitung dieser Isotherme geht nur von den beiden Voraussetzungen aus, daß bei kleinen Konzentrationen die ideale Verteilungsformel gilt, während später eine Sättigung der Fläche eintritt. Eine Funktion, welche anfangs linear ansteigt, um in eine der Abszisse parallele Gerade umzubiegen, wird am einfachsten durch einen Ausdruck von der Form

$$\frac{\alpha c}{1 + \beta c}$$

dargestellt. Diese ist auch die Form der Langmuirschen Gleichung, wobei die beiden Konstanten aus den erwähnten zwei Voraussetzungen zu bestimmen sind. Für kleine Werte von c wird nämlich die Funktion einfach αc . Ohne äußere Kräfte wäre die adsorbierte Menge $d c$, falls d die Dimension eines Molekeldurchmessers und somit die Dicke der Adsorptionsschicht bedeutet. Da die ideale Gasgleichung gültig sein soll, so wird die adsorbierte Menge z. B.

der Kationen $d c e^{-\frac{A_k + \varphi_0 n_k F}{RT}}$, weil A_k das Potential der Adsorptionskräfte und φ das der elektrischen Kräfte ist. Demnach ist

$$\alpha = d e^{-\frac{A_k + \varphi_0 n_k F}{RT}}.$$

Für große Konzentrationen lautet die Funktion α/β , und dies soll der Sättigung der Grenzfläche entsprechen. Ist q_k die Dichte der Schicht für das betreffende Kation bei der Sättigung, so gilt

$$\frac{\alpha}{\beta} = d q_k,$$

also lautet die Isotherme:

$$\omega_k = \frac{n_k F d c e^{-\frac{A_k + \varphi_0 n_k F}{RT}}}{1 + \frac{c}{q_k} e^{-\frac{A_k + \varphi_0 n_k F}{RT}}}.$$

Dies gilt entsprechend auch für das Anion, dort heißt es im Exponenten: $-\varphi_0 n_a F$. Die Werte für A sind oben berechnet, d dürfte von der Dimension eines Molekeldurchmessers, etwa $3 - 5 \cdot 10^{-8}$ cm sein. q_k und q_a bestimmen sich angenähert daraus, daß erstens

$$\frac{q_k}{q_a} = e^{\frac{A_a - A_k}{RT}},$$

wonach das Verhältnis der Sättigungsdichten dem Verhältnis der Boltzmann-Koeffizienten gleich sein muß, zweitens aber

$$\frac{q_k}{N} + \frac{q_a}{N} = \frac{1}{d^2},$$

wonach die Summe der Anzahl der Sättigungsmolekeln gleich der überhaupt möglichen Anzahl der Molekeln pro Flächeneinheit, also etwa 10^{15} sein muß. Die ursprünglich vorhandene Ladung ω_0 wird hierbei als allmählich verdrängt betrachtet. Ihre Abnahme läßt sich nicht genau angeben, da die Art und Konzentration der sie bildenden Ionen undefiniert ist.

Auf jeden Fall ersieht man, daß die Ladung von einem bestimmten Anfangswert in gegebener Weise einem Grenzwert zustrebt, dessen Größe und Vorzeichen von den Adsorbierbarkeiten der Ionen abhängt. Aus dem jeweiligen Wert von ω und c ist φ_0 leicht zu ermitteln, und zwar durch folgende Überlegung. Das Adsorptionspotential gilt praktisch nur für die Grenzschicht, seine Größe muß, wie dies aus der Darstellung im 1. Abschnitt erhellt, sehr rasch mit zunehmender Entfernung von der Grenzfläche abnehmen. Insofern eine Anreicherung von Ionen auch in weiteren Schichten vorhanden ist, so unterliegen sie nur dem elektrischen Potential φ und sofern den Gleichungen des 2. Abschnitts. Die

dort als Grenzbedingung angegebene und nicht weiter untersuchte Ladung wird hier eben auf Grund der Langmuirschen Isothermen gegeben, und die Größe des Potentials kann daher entweder mittels Gleichung (17) oder auch gemäß Fall b (siehe dort) durch:

$$\omega = \frac{\varepsilon}{2\pi} \sqrt{\frac{a}{\alpha}} \text{Sin } \alpha \varphi_0$$

berechnet werden. Wird von ω_0 zunächst abgesehen, so hat man zusammenfassend:

$$\frac{n_k F d c e^{-\frac{A_k + \varphi_0 n_k F}{RT}}}{1 + \frac{c e^{-\frac{A_k + \varphi_0 n_k F}{RT}}}{Q_k}} - \frac{n_a F d c e^{-\frac{A_a - \varphi_0 n_a F}{RT}}}{1 + \frac{c e^{-\frac{A_a - \varphi_0 n_a F}{RT}}}{Q_a}} = \frac{\varepsilon}{2\pi} \sqrt{\frac{a}{\alpha}} \text{Sin } \alpha \varphi_0 \quad (49)$$

Die Funktion $\varphi_0(c)$ verläuft demnach folgenderweise. Für $c = 0$ ist φ_0 auch 0 (da wir von ω_0 abgesehen haben; dies braucht in Wirklichkeit nicht der Fall zu sein). Für kleine Konzentration können wir die Nenner gleich 1 setzen, die Exponentialfunktionen mit φ_0 in der üblichen ersten Näherung schreiben. Faßt man den konstanten Faktor zu k zusammen, so hat man demnach

$$\varphi_0 = \frac{k \sqrt{c} \left(n_k e^{-\frac{A_k}{RT}} - n_a e^{-\frac{A_a}{RT}} \right)}{\frac{\alpha}{2} + \alpha k \sqrt{c} \left(n_k^2 e^{-\frac{A_k}{RT}} + n_a^2 e^{-\frac{A_a}{RT}} \right)} \dots \quad (50)$$

also ein anfangs \sqrt{c} proportionales Ansteigen, während später die Tendenz besteht, daß φ_0 mit steigender Konzentration einem bestimmten Grenzwert zustrebt. Sobald aber davon unabhängig ω konstant geworden ist, muß es gemäß Gleichung (49) abfallen, da a seinerseits c enthält. φ_0 geht demnach durch ein Maximum und fällt dann wieder ab. Dieses Verhalten, welches experimentell oft beobachtet wird, folgt demnach unmittelbar aus der gegebenen Darstellung, letztere steht übrigens in vollem Einklang mit den Schilderungen auf S. 46. Eine genaue Diskussion des Kurvenverlaufs kann hier unterbleiben.

Wir haben damit gezeigt, wie vermittelt der Adsorptionserscheinung die Grenzflächenpotentiale zu behandeln sind. Und zwar trifft diese Ableitung nicht nur etwa für die Grenze von Flüssigkeit und Dampfphase zu. Bei kondensierten Micellenphasen müssen die Werte für A in der oben dargelegten Weise [Glei-

chung (48)] ermittelt werden, indem eben die Eigenschaften der festen oder flüssigen Phase mit berücksichtigt werden. Bemerkenswert ist, daß bei dieser Betrachtung die gesamte Ursache des Potentials in den Adsorptionskräften liegt.

Viel komplizierter werden die Verhältnisse, wenn thermodynamische und adsorptive Momente gleichzeitig mitwirken. Diesen Fall hat O. Stern³³⁾ in der schon erwähnten Arbeit behandelt. Er nimmt dort ein gegebenes thermodynamisches Potential an, welches durch Adsorption in seinem Verlauf verschiedentlich beeinflußt wird, wie etwa im Falle einer Quecksilberoberfläche durch kapillaraktive Ionen. Metallsole dürften z. B. diese Behandlung zulassen, aber auch nur dann, wenn das betreffende Metall auch in Ionenform in genügender Konzentration zugegen ist. Dies ist aber meistens nicht der Fall, so daß z. B. bei einem Goldsol das durch die Goldionen bestimmte thermodynamische Potential an Bedeutung stark zurücktreten wird. In diesen Fällen werden alle möglichen Ionen nach Maßgabe ihrer Adsorbierbarkeit das Potential beeinflussen, und zwar in der eben gezeigten Weise. Damit dürfte die Frage nach dem Wesen und Verlauf des Potentials, davon abhängig der Micellengröße und des kolloiden Gleichgewichts, einigermaßen geklärt sein.

VII. Die stationären Bewegungszustände.

§ 24. In diesem Abschnitt sollen die bisher unberücksichtigt gebliebenen stationären Bewegungen erörtert werden. Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich bloß auf das dynamische Gleichgewicht und die Wärmebewegungen innerhalb desselben. Das Bild wäre demnach ohne Erörterung der stationären Zustände unvollständig. Zwei Bewegungsarten sind es, die hierher gehören. Die eine rührt von Kräften her, die nur an der Micelle, nicht aber an der umliegenden Flüssigkeit angreifen. Eine solche Kraft ist z. B. die Schwere, welche auf die Differenz der Massen der Micelle und der durch sie verdrängten Flüssigkeit einwirkt und daher nur von der Dichte und dem Radius der Micelle abhängt.

Die von dieser Bewegung hervorgerufene Reibungskraft ist durch die Stokessche Gleichung³⁴⁾ gegeben. Wir machten davon schon im 4. Abschnitt Gebrauch.

Die andere Art von Bewegung entsteht dann, wenn die Kraft nicht nur an der Micelle, sondern auch an dem umliegenden Wasser angreift. Dahin gehört z. B. die Kataphorese, welche von einem elektrischen Feld bewirkt wird. Angriffsstelle desselben sind die beiden Belegungen der Doppelschicht, welche gegeneinander verschoben werden. Die Bedingungen sind, wie ersichtlich, andere als bei der vorhin genannten Bewegungsart, so daß auch die Bewegungsgleichung eine andere Form annimmt: sie wird hier durch die Helmholtzsche Gleichung³⁵⁾ wiedergegeben. Beide erwähnten Gleichungen mögen im folgenden auf hydrodynamischer Grundlage abgeleitet werden. Die Stokessche Formel ist seit ihrer Aufstellung für viele Spezialfälle abgeändert worden, während die Helmholtzsche (abgesehen von der Einführung der Dielektrizitätskonstante) im wesentlichen beibehalten wurde. Der Abänderung durch Lamb kommt wenig Bedeutung zu. Die Gleichung ist jedoch sicher nicht erschöpfend, und auf ihre schwachen Punkte soll besonders eingegangen werden.

Die Anwendung beider Gleichungen für Kolloide ist eine vielfache. Mittels der Stokesschen Gleichung wird die Größe und die Verteilung der Micellen auf verschiedene Größen untersucht; mittels der Kataphorese wird die elektrische Ladung der Teilchen erforscht. Sie stehen demnach in vielfacher Hinsicht in engem Zusammenhang mit den schon erörterten Fragen.

Die Stokessche Gleichung drückt die Reibungskraft aus, die eine Kugel in einem Medium erfährt, wenn sie darin mit der konstanten Geschwindigkeit u fortbewegt wird. Die Ableitung wird ergeben, daß diese Reibung $6\pi\eta r_0 u$ beträgt, falls r_0 den Radius des Teilchens und η den Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit bedeutet.

Zur Vereinfachung der Rechnung betrachtet man die Kugel im Mittelpunkt des Koordinatensystems als ruhend und die Flüssigkeit in der u entgegengesetzten Richtung strömend. Nach dem Relativitätsprinzip sind beide Zustände gleichwertig. Die Grenzbedingungen lauten dann so, daß die Geschwindigkeitskomponenten der Flüssigkeitsteile für $r = r_0$ verschwinden, da die Flüssigkeit an der Kugel festhaftend angenommen wird,

während sie für $r = \infty$ übergehen in $\dot{x} = -u$, $\dot{y} = 0$, $\dot{z} = 0$. Der Gang der Rechnung ist folgender: Man ermittelt die Druckkomponenten, welche die Flüssigkeit auf die Kugel ausübt, und berechnet deren Resultierende auf die Kugeloberfläche; diese gibt die Reibungskraft an. Jene Druckkomponenten, welche zur Reibung führen, verdanken ihren Ursprung einer bestimmten räumlichen Verteilung der Geschwindigkeitskomponenten, hängen also in bestimmter Weise von diesen bzw. von ihren räumlichen Differentialquotienten ab. Andererseits besteht auch in Flüssigkeiten (in abgeänderter Form) das d'Alembertsche Prinzip, welches besagt, daß alle Kräfte die Trägheitswiderstände im Gleichgewicht gerade aufheben müssen. Dies gibt daher für die Flüssigkeit ein System von Differentialgleichungen zwischen den zeitlichen und räumlichen Differentialquotienten der Geschwindigkeitskomponenten, woraus sich (mit Hilfe der Grenzbedingungen) die Geschwindigkeiten und somit der Druck ermitteln läßt.

Wir stellen zunächst die erwähnte Differentialgleichung für die Volumeinheit der Flüssigkeit auf. Eine äußere Kraft wirkt auf die Flüssigkeitsteile gemäß Voraussetzung nicht. Als Kraft kommt daher nur der Druck in Betracht, und zwar sowohl der hydrostatische Druck wie der Reibungsdruck. Die vom hydrostatischen Druck p herrührende Kraftkomponente beträgt z. B. in der positiven x -Richtung: $-\frac{\partial p}{\partial x}$, ebenso lauten die anderen Komponenten.

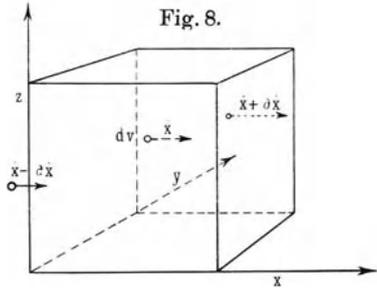
Der Reibungsdruck auf die Volumeinheit beträgt in der positiven x -Richtung

$$\eta \left(\frac{\partial^2 \dot{x}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \dot{x}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \dot{x}}{\partial z^2} \right) = \eta \Delta \dot{x}.$$

Dies ist folgenderweise einzusehen (Fig. 8). Man denke sich ein differentielles Volumelement dv von der Lage x, y, z etwa von Würfelform und von der Geschwindigkeit \dot{x} . Das Element hinter dem herausgegriffenen, von der Lage $x, y + dy, z$, habe die Geschwindigkeit $\dot{x} + \partial \dot{x}$, dann übt dieses letztere auf dv eine Zugkraft in Richtung von x , also nach rechts aus, welche, auf die Volumeinheit umgerechnet, proportional ist $\frac{\partial \dot{x}}{\partial y}$. Das Volumelement vor dv , also von der Lage $x, y - dy, z$, habe die Geschwindigkeit $\dot{x} - \partial \dot{x}$, dann übt es auf dv in Richtung von x die Reibungs-

kraft pro Volumeinheit $-\frac{\partial \dot{x}}{\partial y}$, also einen Zug nach links aus; die beiden Wirkungen heben sich offenbar auf, falls $\frac{\partial \dot{x}}{\partial y}$ konstant ist. Nur wenn $\frac{\partial^2 \dot{x}}{\partial y^2}$ von 0 verschieden ist, also der Zug des ersten

Nachbarelements den entgegengesetzten des zweiten überwiegt, resultiert ein Zug, und zwar proportional zu $\frac{\partial^2 \dot{x}}{\partial y^2}$. Ebenso liefern die über und unter dv liegenden Elemente den Betrag $\frac{\partial^2 \dot{x}}{\partial z^2}$ und die rechts und links von ihm befindlichen den Betrag $\frac{\partial^2 \dot{x}}{\partial x^2}$.



Die Trägheitswiderstände, welche den Größen \ddot{x} proportional sind, müssen wegen der Bedingung des stationären Zustandes alle verschwinden, die Geschwindigkeiten an einer bestimmten Stelle sind eben konstant. Daher hat man als hydrodynamische Grundgleichung für die drei Komponenten

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial x} &= \eta \Delta \dot{x} \\ \frac{\partial p}{\partial y} &= \eta \Delta \dot{y} \\ \frac{\partial p}{\partial z} &= \eta \Delta \dot{z} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (51)$$

Der nächste Schritt ist nun, die Geschwindigkeiten als Funktion der Koordinaten zu ermitteln. Dies geschieht so, daß aus den drei Gleichungen (51) p eliminiert wird, indem man die erste nach y , die zweite nach x differenziert und die beiden Ausdrücke einander gleichsetzt. Dann ergeben sich die drei Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial \dot{x}}{\partial y} - \frac{\partial \dot{y}}{\partial x} \right) &= 0 \\ \Delta \left(\frac{\partial \dot{x}}{\partial z} - \frac{\partial \dot{z}}{\partial x} \right) &= 0 \\ \Delta \left(\frac{\partial \dot{y}}{\partial z} - \frac{\partial \dot{z}}{\partial y} \right) &= 0 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (52)$$

Die Lösung derselben lautet

$$\left. \begin{aligned} \dot{x} &= u \left(\frac{r_0^3}{4 r^3} - \frac{3 x^2 r_0^3}{4 r^5} + \frac{3 r_0}{4 r} + \frac{3 x^2 r_0}{4 r^3} - 1 \right) \\ \dot{y} &= \frac{3 x y r_0 u}{4 r^3} \left(1 - \frac{r_0^2}{r^2} \right) \\ \dot{z} &= \frac{3 x z r_0 u}{4 r^3} \left(1 - \frac{r_0^2}{r^2} \right) \end{aligned} \right\} \dots (53)$$

Diese Lösungen müssen erstens die Differentialgleichungen (52) erfüllen, wie man durch nachträgliches Differenzieren feststellen kann. Sodann müssen sie die Grenzbedingungen für $r = r_0$ und $r = \infty$ erfüllen, wovon man sich auch unmittelbar überzeugen kann.

Jetzt kann auch p ermittelt werden. Durch Integration der Gleichungen (51) hat man unter Berücksichtigung von (53)

$$p = \frac{3 \eta r_0 u x}{2 r^3} + C,$$

wo C eine Integrationskonstante ist (offenbar der Druck für $x = 0$).

Nun muß der ganze auf die Kugeloberfläche wirkende Druck, sowohl der von p wie der von den Reibungskräften herrührende, ermittelt werden. Auf eine Fläche von der Normalen n wirkt auf jener Seite, auf welche hin die Normale gerichtet ist, eine Kraft, die auf folgende Weise zu berechnen ist. Die x -Komponente auf die Flächeneinheit beträgt

$$X_x \cos(n x) + X_y \cos(n y) + X_z \cos(n z) \dots (54)$$

Hierbei bedeuten X_x , X_y und X_z die x -Komponenten der Kräfte, welche auf die Flächen von den Normalen x , y und z ausgeübt werden. Die Kraft auf die Fläche n ist, wie daraus ersichtlich, ein Tensor und der Bau obigen Ausdrucks daher ohne weiteres verständlich. Für die Tensorkomponenten gelten die Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} X_x &= p - 2 \eta \frac{\partial \dot{x}}{\partial x} \\ X_y &= Y_x = -\eta \left(\frac{\partial \dot{y}}{\partial x} + \frac{\partial \dot{x}}{\partial y} \right) \\ X_z &= Z_x = -\eta \left(\frac{\partial \dot{z}}{\partial x} + \frac{\partial \dot{x}}{\partial z} \right) \end{aligned} \right\} \dots (55)$$

Zur Veranschaulichung derselben fassen wir ein Rechtssystem (Fig. 9) mit der y -Achse nach hinten ins Auge. Der Druck in der x -Richtung auf die yz -Ebene (X_x) ist tatsächlich eine Summe des hydrostatischen Druckes p und des Geschwindigkeitsgefälles $\frac{\partial \dot{x}}{\partial x}$; ist

letzteres z. B. negativ, so bewegt sich die Flüssigkeit zu der relativ zu ihr ruhenden yz -Ebene hin, es wird also (infolge Reibung!) ein Druck in Richtung der positiven x -Achse ausgeübt, wie auch die Gleichung verlangt. (Der Faktor 2 ergibt sich bei genauer Durchführung der Ableitung.)

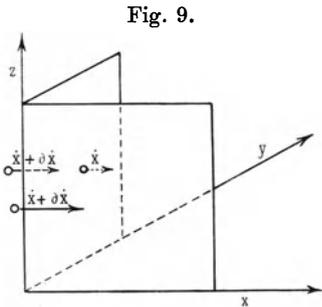


Fig. 9.

Die Ausdrücke X_y sind die sogenannten Scherungskomponenten.

Besteht z. B. ein negativer Geschwindigkeitsgradient $\frac{\partial \dot{x}}{\partial y}$, so bewegt sich die Flüssigkeit vor der xz -Ebene relativ zu ihr nach rechts, letztere erfährt daher einen Zug in Richtung der positiven x -Achse woher X_y einen positiven $\frac{\partial \dot{x}}{\partial y}$ proportionalen Wert erhält, wie auch die Gleichung verlangt. Betrachtet man andererseits die hintere Seite der xz -Ebene, so wird sie von der Flüssigkeit hinter ihr nach links gezogen. Dies folgt auch aus (54), es ist nur zu berücksichtigen, daß dann n nach vorn, also nach der negativen y -Achse gerichtet ist. Da infolgedessen $\cos(ny) = -1$ ist, weist die entsprechende Komponente nach der negativen x -Achse. Die xz -Fläche wird also vorn nach rechts und hinten nach links geschoben, ein Volumelement wird dadurch in Drehung versetzt.

Da wir die Geschwindigkeitskomponenten und den Druck p kennen, können wir nach Gleichung (55) die Tensorkomponenten X_x usw. ermitteln. Man bildet daraus die Druckkraft nach Gleichung (54) für jedes Flächenelement der Kugel und integriert über die gesamte Kugeloberfläche. Die Rechnung ergibt den schon erwähnten Ausdruck

$$- 6 \pi \eta r_0 u \dots \dots \dots (56)$$

für die Reibungskraft, welche von der konstanten Geschwindigkeit der Kugel relativ zur Flüssigkeit u herrührt. Für den stationären

Zustand ist dieselbe der treibenden Kraft, also etwa der Schwere $\frac{4}{3} \pi r_0^3 (\rho - \rho') g$ oder der elektrischen Kraft $\mathcal{E} e$ ($e =$ Ladung des Teilchens), gleichzusetzen, woraus dann entweder r_0 oder, wie bei den Millikanschen³⁶⁾ Versuchen, e ermittelt wird.

§ 25. Die Kataphorese wird ebenfalls von den hydrodynamischen Gleichungen beherrscht. Nur sind die Ansätze etwas komplizierter als bei der Stokesschen Bewegung. Dort handelte es sich um eine stationäre Bewegung der Kugel gegen die Flüssigkeit (oder der Flüssigkeit gegen die Kugel), indem in großer Entfernung von der Kugel die Geschwindigkeit der Flüssigkeit $-u$ war und an der Kugelgrenze überall Null. Die äußere Kraftkomponente ist wie erinnerlich Null gesetzt worden. Dies ändert sich hier. Die Kugel ist von der elektrischen Doppelschicht umgeben, deren äußere Belegung in der Flüssigkeit sitzt. An diesen Ladungen wird das äußere Feld, welches von der Stärke \mathcal{E}_α angenommen sei, angreifen, so daß die Kraftkomponente auf die Flüssigkeit innerhalb der Doppelschicht nicht verschwindet. Die Betrachtung wird demnach in zwei getrennte Teile zerfallen: in diejenige außerhalb und innerhalb der Doppelschicht. Die Differentialgleichungen und die Grenzbedingungen werden also auf Grund folgenden Bildes gegeben: Außerhalb der Doppelschicht haben wir eine inkompressible Flüssigkeit, welche sich in unendlicher Entfernung von der Kugel mit der Geschwindigkeit $-u$ bewegt. Eine äußere Kraft ist bis zum Auftreten der freien Ladungen nicht vorhanden. Innerhalb des Gebiets der Ladungen ist eine äußere elektrische Kraft vorhanden. Als Grenzbedingung gilt wiederum, daß an der Kugeloberfläche die Geschwindigkeit überall verschwindet. Die bis da gemachten Annahmen enthalten alle nötigen Angaben zur Aufstellung der Differentialgleichungen mit den Grenzbedingungen. Die Lösung des Gleichungssystems ist damit eigentlich auch gegeben.

Wir machen aber jetzt eine weitere Annahme, wodurch die Lösung des Gleichungssystems sehr einfach und durchsichtig durchgeführt werden kann; daß diese zunächst willkürlich erscheinende Annahme richtig ist, wird sich eben daran zeigen, daß alle Differentialgleichungen und alle Grenzbedingungen durch die so erhaltene Lösung befriedigt werden. Diese Annahme ist, daß die Flüssigkeitsströmung innerhalb der ganzen Doppelschicht

stets tangentiell zur Kugeloberfläche gerichtet ist, daß also, falls die Geschwindigkeit sich als Gradient eines Skalars ψ darstellen läßt, stets

$$\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0 \dots \dots \dots (57)$$

wo n die Normale zur Kugelfläche bedeutet. Es ist a priori nicht gesagt, daß sich diese Annahme mit dem Gleichungssystem verträgt, das wird sich erst nachträglich herausstellen.

Was zunächst das Gebiet außerhalb der Doppelschicht betrifft, so haben wir wieder das Gleichungssystem (52), jedoch die Grenzbedingung (57). Wie sich zeigen läßt, besitzt hier die Geschwindigkeit tatsächlich ein Potential von der Größe

$$\psi = ux \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r'_0}{r} \right)^3 \right] \dots \dots \dots (58)$$

wo r'_0 den Radius der äußeren Begrenzung der Doppelschicht bezeichnet. Diese bildet ja hier die innere Grenze. Die Geschwindigkeiten lauten dann

$$\left. \begin{aligned} \dot{x} &= -u \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r'_0}{r} \right)^3 \left(1 - \frac{3x^2}{r^2} \right) \right] \\ \dot{y} &= \frac{3}{2} r'^3_0 u \frac{yx}{r^6} \\ \dot{z} &= \frac{3}{2} r'^3_0 u \frac{zx}{r^6} \end{aligned} \right\} \dots \dots (59)$$

Man überzeugt sich leicht, daß für $r = \infty$ die Geschwindigkeit $-u$ wird und daß für $r = r'_0$:

$$\frac{\partial \psi}{\partial n} = \dot{x}x + \dot{y}y + \dot{z}z = 0.$$

Außerdem werden die Differentialgleichungen (52) befriedigt.

Es bleibt noch die Lösung innerhalb der Doppelschicht. Hier sind jetzt die Verhältnisse sehr einfach, da nur eine tangentielle Strömung vorhanden sein soll, mit der näheren Angabe, daß sie an der inneren Grenze verschwindet. Die Differentialgleichungen stellen wir daher nur für die tangentielle Geschwindigkeitskomponente u_t für jene Hauptkreise auf, welche die x -Achse als gemeinsamen Durchmesser haben. Die Strömung erfolgt nämlich aus Symmetriegründen längs dieser Kreise. In die Differentialgleichung ist für die äußere Kraft die elektrische zu setzen. Sie beträgt

$$\mathcal{E}_t \varrho$$

(\mathfrak{E}_i = elektrische Kraft in Richtung von u_i , ρ = Ladungsdichte).
Nun ist nach (12)

$$\rho = - \frac{\epsilon}{4\pi} \Delta \varphi.$$

Also lautet die Differentialgleichung

$$\frac{\epsilon \mathfrak{E}_i}{4\pi} \Delta \varphi = - \eta \Delta u_i.$$

(Ein Druckgefälle besteht innerhalb der Doppelschicht nicht.)
Das Integral lautet

$$\frac{\epsilon \mathfrak{E}_i}{4\pi} (\varphi - \xi) = - \eta u_i \quad (60)$$

ξ ist das Potential der Micelle, denn an der Grenze muß die Strömung gemäß Voraussetzung Null werden. Und nun kommt der Nachweis, daß die gemachte Annahme tatsächlich richtig war. Denn für die äußere Begrenzung der Doppelschicht ergibt obige Lösung (falls das Potential der Doppelschicht da 0 gesetzt wird)

$$\frac{\epsilon \xi}{4\pi} \mathfrak{E}_i = \eta (\text{grad } \psi)_{r'_0} \quad (61)$$

Es muß also nach der letzten Gleichung das äußere Feld an der Grenze der Micellen dem Gradienten des Skalars ψ proportional sein. Nur wenn dies tatsächlich zutrifft, ist die ganze Darstellung richtig. Dies ist aber der Fall. In der Theorie der stationären elektrischen Ströme wird gezeigt, daß, wenn in ein leitendes Medium, in welchem die angelegte äußere elektrische Kraft \mathfrak{E}_a herrscht, eine isolierende Kugel gebracht wird, die elektrischen Strömungslinien sich als Gradient genau desselben Skalars darstellen lassen wie unsere soeben abgeleiteten Flüssigkeitsgeschwindigkeiten. Nur muß \mathfrak{E}_a an Stelle von u gesetzt werden, sonst bleibt alles dasselbe. In Gleichungsform ausgedrückt:

$$\frac{\mathfrak{E}}{\text{grad } \psi} = \frac{\mathfrak{E}_a}{u} \quad (62)$$

Die eine Voraussetzung muß also erfüllt sein, daß die Leitfähigkeit der Micelle gegenüber der Leitfähigkeit der wässrigen Lösung verschwindet. Diese Voraussetzung ist meistens verwirklicht. Setzen wir $\frac{\mathfrak{E}}{\text{grad } \psi}$ aus (62) in (61) ein, so hat man als

Bedingungsgleichung unserer Lösung, welche aber die Lösung darstellt, da alle Differentialgleichungen samt Grenzbedingungen erfüllt sind:

$$u = \frac{\varepsilon \xi \mathcal{E}_a}{4 \pi \eta} \dots \dots \dots (63)$$

die bekannte Helmholtzsche Gleichung. Sie gilt gemäß der Ableitung für alle möglichen Formen der Micellen, nicht bloß für Kugeln. Denn der Parallelismus zwischen elektrischer Kraft und Flüssigkeitsströmung bleibt stets erhalten, da sich beide als Gradient desselben Skalars darstellen lassen. Daraus wird auch klar, warum die elektroosmotische Verschiebung, bei der die kondensierte Phase ein Netzwerk von beliebiger Gestalt bildet, in welchem die Flüssigkeit sich verschiebt, dieselbe Geschwindigkeit haben muß wie die kataphoretische.

§ 26. Zum Schluß sei auf die einzelnen Mängel des zuletzt abgeleiteten Ausdrucks (63) eingegangen.

a) ξ braucht, wie schon im 4. Abschnitt erwähnt, mit dem Gesamtpotential des Teilchens φ_0 nicht unbedingt identisch zu sein. Insbesondere für hohe Konzentrationen, wo die Dicke der Doppelschicht gering wird, muß mit dieser Möglichkeit gerechnet werden, da die der Micelle nächstliegende Wasserschicht auch noch festhaften kann. Dies muß bei der Verwertung der kataphoretischen Versuche berücksichtigt werden, besagt jedoch nichts gegen die absolute Gültigkeit der Formel (63).

b) Die Dielektrizitätskonstante ε wird bei hohen Konzentrationen ebenfalls beeinflußt. Das Wasser wird nämlich in hohem Maße durch die Ionen verdrängt, die an und für sich eine viel geringere Polarisierbarkeit haben als das Wasser. ε würde hiermit bei höheren Konzentrationen abnehmen und so, ähnlich wie der unter a) genannte Umstand, ein kleineres ξ vortäuschen können. Wie im 6. Abschnitt gezeigt worden ist, braucht aber die Abnahme des Potentials nicht immer auf einer Täuschung zu beruhen, denn es ist nach Gleichung (49) sehr wohl möglich, daß φ_0 selbst tatsächlich durch ein Maximum geht.

Andererseits wird bei zu großer gegenseitiger Annäherung der Ionen (siehe 3. Abschnitt) das elektrische Potential der Einzel Ladungen nicht mehr einfach der Entfernung umgekehrt propor-

tional sein, sondern nach Gleichung (27) viel stärker mit abnehmender Entfernung zunehmen. Dies wird zur Folge haben, daß die Poissonsche Gleichung (12) abgeändert werden muß, was natürlich für den Endausdruck von wesentlichem Einfluß sein dürfte.

c) Daß die Micellen eine verschwindende elektrische Leitfähigkeit haben müssen, ist schon erwähnt. Dies ist jedoch manchmal nicht verwirklicht (Kohleaufschwemmung, Metallsole, Wasseremulsion in organischen Mitteln usw.), so daß diesbezüglich eine Korrektur notwendig wird. Die Geschwindigkeit u muß dadurch *ceteris paribus* geringer werden.

Aber auch sonst bestehen in dieser Hinsicht gewisse Zweifel bezüglich des Gebrauchs der Formel. Die elektrische Kraft kann nicht immer direkt (angelegte Potentialdifferenz dividiert durch die Entfernung der Elektroden) angegeben werden. Man verwendet häufig die Beziehung

$$i = \kappa \mathcal{E}_a$$

(i = Stromdichte, κ = spezifische elektrische Leitfähigkeit), um aus i und $\kappa \mathcal{E}_a$ zu bestimmen. Nun ist aber die Leitfähigkeit bei stark ausgeprägten Doppelschichten dadurch erhöht, daß die Doppelschichten selbst infolge der Verschiebung an der elektrischen Leitung teilnehmen. Man kann dann κ nicht etwa aus der Konzentration der Lösung berechnen, sondern muß sie experimentell an dem ganzen System bestimmen, um die richtige Feldstärke zu erhalten [siehe z. B. Fairbrother⁸⁷].

d) Die größte Schwierigkeit der Ableitung besteht aber darin, daß die elektrische Kraft nicht an den Wassermolekeln selbst, sondern an den Ionen angreift [siehe diesbezüglich eine Arbeit des Verfassers⁸⁸]. Infolgedessen kann die elektrische Kraft nicht ohne weiteres $\mathcal{E}_a \rho$ gleichgesetzt werden. Ist die Hydratation der Ionen eine starke (der Radius der Ionen klein), dann ist ein sehr energisches Mitschleppen zu erwarten und obiger Ansatz mag richtig sein. Ist aber die äußere Belegung durch große Ionen gebildet oder die Solvatation wie in organischen Lösungsmitteln gering, dann werden die Ionen glatt durch die dispergierende Phase gezogen, ohne sie besonders zu beeinflussen. In diesem Falle hätte man eher eine Annäherung an die

Stokessche Gleichung, da eine äußere Kraft auf die Flüssigkeit gar nicht wirkt. Hier wäre die treibende Kraft

$$4 \pi r_0^2 \omega \mathfrak{E}_a$$

und die Reibung

$$6 \pi \eta r_0 u$$

demnach

$$u = \frac{2 \omega \mathfrak{E}_a r_0}{3 \eta},$$

d. h. die Geschwindigkeit würde mit dem Radius der Micellen zunehmen. Neuerdings sind solche Beobachtungen tatsächlich gemacht worden. Sie sprechen eben dafür, daß die Bewegung sich der Stokesschen nähert (wenn sie sie auch nicht vollständig erreicht).

Aber mittlere Fälle, wo das Mitschleppen des Wassers nur ein teilweises ist, kommen sicher öfters vor. Man kann dann so sagen, daß nur ein Teil der treibenden Kraft auf das umgebende Medium übertragen wird. Die gegebene Ableitung von Gleichung (63) gibt einen Hinweis, wo eine diesbezügliche Abänderung der Theorie angreifen muß.

Literaturhinweise.

- 1) Freundlich, Kapillarchemie. Akad. Verl.-Ges. Leipzig, 1922.
 - 2) Laplace, Oevres 4, 389, 1845.
 - 3) Gauß, Ostwalds Klassiker, Bd. 135.
 - 4) van der Waals, Lehrb. d. Thermodynamik, I. Bd., Barth, 1924.
 - 5) Reinganum, Ann. d. Phys. (4) 38, 649, 1912.
 - 6) Debye, Phys. Zeitschr. 21, 178, 1920.
 - 7) Derselbe, ebenda 13, 97, 1912.
 - 8) Gouy, Journ. d. phys. (4) 9, 457, 1910.
 - 9) Gyemant, Zeitschr. f. Phys. 17, 190, 1923.
 - 10) Born, ebenda 1, 221, 1920.
 - 11) Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, S. 59. Springer, Berlin 1922.
 - 12) Born, Zeitschr. f. Phys. 1, 45, 1920.
 - 13) Gyemant, ebenda 30, 240, 1924.
 - 14) Abraham, Theorie der Elektrizität II. Teubner, 1920, S. 242.
 - 15) Lange und Wüst, Zeitschr. f. Elektrochem. 30, 523, 1924.
 - 16) Gyemant, Kolloid-Zeitschr. 33, 9, 1923.
 - 17) Planck, Theorie d. Elektrizität u. d. Magnetismus, S. 143. Hirzel, Leipzig 1922.
 - 18) Debye und Hückel, Phys. Zeitschr. 24, 185, 1923.
 - 19) Kruyt und Tendeloo, Proc. Amsterdam 27, 377, 1924.
 - 20) Odén, Kolloid-Zeitschr. 13, 33, 1916; 26, 100, 1920.
 - 21) Kraemer und Stamm, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 2709, 1924.
 - 22) The Svedberg und Rinde, ebenda 46, 2677, 1924.
 - 23) Einstein, Ann. d. Phys. (4) 17, 549, 1905; 19, 371, 1906.
 - 24) v. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. 17, 557, 585, 1916.
 - 25) The Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 147, 1911.
 - 26) Westgren, Ark. f. Mat. Svensk. Vet. Akad. 11, Nr. 8, 1916; 13, Nr. 14, 1918.
 - 27) Freundlich und Mäkel, Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 161, 1909.
 - 28) v. Smoluchowski, Elektr. Endosmose und Strömungsströme in Graetz' Handb. d. Elektr. u. d. Magnetismus, Bd. II, S. 393. Barth, Leipzig 1921.
 - 29) Gyemant, Zeitschr. f. phys. Chem. 108, 387, 1924.
 - 30) Habel und Klemensiewicz, ebenda 67, 385, 1909.
 - 31) Michaelis, Biochem. Zeitschr. 106, 83, 1920.
 - 32) J. Loeb, Journ. of. gen. Physiol. 6, 105, 1923.
 - 33) O. Stern, Zeitschr. f. Elektrochem. 30, 508, 1924.
 - 34) Stokes, Cambr. Phil. Trans. 9, 8, 1851.
 - 35) Helmholtz, Gesamm. Abhandl. II, S. 855.
 - 36) Millikan, Phil. Mag. (6) 19, 209, 1910; Ann. d. Phys. (4) 50, 729, 1916.
 - 37) Fairbrother, Journ. Chem. Soc. London 125, 2495, 1924.
 - 38) Gyemant, Zeitschr. f. phys. Chem. 102, 74, 1922.
-

Sachverzeichnis.

- Abstoßung der Doppelschichten 42.
Adsorbierbarkeit 76.
Adsorptionsarbeit 75.
 α -Konstante von v. d. Waals 4.
Aktivitätskoeffizient 68.
Anziehung der Molekeln 3.
Brownsche Bewegung 51.
Debyesche Elektrolyttheorie 74.
Dicke der Doppelschicht 21.
Diffusion von Kolloiden 54.
Diffusionskoeffizient 55.
Dipol 12.
Dissoziation von Kolloiden 72.
Doppelschicht 18.
Eigenion der Micelle 72.
Energie der Doppelschicht 24.
Entfernung von Molekeln 5.
Flächenladung von Micellen 24.
Gleichgewichtsbedingung in Kolloiden 44.
Grenzflächenspannung 25.
Grenzphase 71.
Größenverteilung der Micellen 40.
II. Hauptsatz der Thermodynamik 61.
Helmholtzsche Gleichung 89.
Höhenverteilung der Micellen 37.
Hydratation der Ionen 28.
Hydratationsarbeit 31.
Hydrophilie und Hydrophobie von Solen 27.
Kataphorese 86.
Koagulation 62.
Kristallisation 16.
Kritische Ladung 44.
Ladung der Micellen 65.
Langevinsche Gleichung 29.
Langmuirsche Isotherme 77.
Löslichkeit von Ionen 35.
Mehrfachteilchen 64.
Millikanscher Versuch 86.
Oberflächenenergie 8.
Oberflächenspannung 6.
Odénsches Sedimentationsverfahren 48.
Potential der Ionen 36.
Potential der Molekularanziehung 4.
Quadrupol 12.
Radius (mittlerer) der Micellen 41.
Reibungsdruck pro Flächeneinheit 84.
Reibungsdruck pro Volumeinheit 82.
Stokessche Gleichung 81.
Tyndalllicht 47.
Übergang in Grenzschichten 11.
Ultrazentrifuge 49.
Verschiebungsquadrat (mittleres) 56.
Verteilungskoeffizient 68.
Verteilungspotential 67.
Viskosität 47.
Wahrscheinlichkeit des Austritts eines Teilchens 60.
Wahrscheinlichkeit der Teilchenzahl 53.
Wahrscheinlichkeit der Teilchenzahländerung 59.

Neue und neueste Hefte der „Sammlung Vieweg“

- Heft 28. Dr. W. Fahrion-Feuerbach-Stuttgart: *Neuere Gerbemethoden und Gerbetheorien.* M. 4,50.
- Heft 29. Dr. Erik Hägglund-Bergvik (Schweden): *Die Sullitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol.* 2. Auflage. Mit 6 Abbild. und einer Tafel. M. 3,50.
- Heft 30. Dr. techn. M. Vidmar-Laibach: *Moderne Transformatorentragen.* Mit 10 Abbildungen.
- Heft 31. Dr. Heinr. Faßbender-Berlin: *Die technischen Grundlagen der Elektromedizin.* Mit 77 Abbildungen. M. 4,—.
- Heft 32/33. Prof. Rudolf Richter-Karlsruhe: *Elektrische Maschinen mit Wicklungen aus Aluminium, Zink und Eisen.* Mit 51 Abbildungen. M. 6,—.
- Heft 34. Obering. Carl Beckmann-Berlin-Lankwitz: *Haus- und Geschäfts-Telephonanlagen.* Mit 78 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 35. Dr. Aloys Müller-Bonn: *Theorie der Gezeitenkräfte.* Mit 17 Abb. M. 3,—.
- Heft 36. Prof. Dr. W. Kummer-Zürich: *Die Wahl der Stromart für größere elektrische Bahnen.* Mit 7 Abbildungen. M. 2,50.
- Heft 37. Dr. Reinhold Rieke-Charlottenburg: *Die Arbeitsmethoden der Silikatchemie.* 2. Auflage. Mit 4 Abbildungen. M. 3,50.
- Heft 38. Prof. Dr. A. Einstein: *Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie. (Gemeinverständlich.)* 14. Auflage. (61.—65.Tausend.) Mit 4 Fig. M. 3,—.
- Heft 39/40. Dr. Richard Grammel-Danzig: *Die hydrodynamischen Grundlagen des Fluges.* Mit 83 Abbildungen. M. 5,—.
- Heft 41/42. Ingenieur Georg Duffing-Berlin: *Erzwungene Schwingungen bei veränderlicher Eigenfrequenz u. ihre technische Bedeutung.* Mit 23 Abb. M. 4,75.
- Heft 43. Dr. Robert Schwarz-Freiburg i. Br.: *Feuerfeste und hochfeuerfeste Stoffe.* 2. vermehrte Auflage. Mit 10 Abbildungen. M. 2,—.
- Heft 44. Dr. Iwan Döry: *Einphasenbahnmotoren.* Mit 75 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 45. Prof. Dr. K. Fajans: *Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen.* 4. Auflage. Mit 11 Abb. u. 14 Tab. M. 5,—.
- Heft 46. Dr. Bruno Alexander-Katz: *Quarzglas und Quarzgut.* Mit 43 Abb. M. 2,50.
- Heft 47. Prof. Dr. G. Berndt: *Radioaktive Leuchtfarben.* Mit 28 Abbildungen im Text und auf 1 Lichtdrucktafel. M. 4,—.
- Heft 48. Dr. R. Fürth: *Schwankungserscheinungen in der Physik.* Mit 5 Abb. M. 3,50.
- Heft 49. Dr. Hans Georg Möller: *Die Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen.* 2. Aufl. Mit 163 Abbildungen und einer Tafel. M. 7,50.
- Heft 50. Prof. Dr. C. Dorno-Davos: *Klimatologie im Dienste der Medizin.* Mit 11 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 51. Prof. Dr. C. Isenkrahe: *Zur Elementaranalyse der Relativitätstheorie.* M. 4,50.
- Heft 52. Dr.-Ing. Max Moeller: *Das Ozon. Eine physikalisch-chemische Einzeldarstellung.* Mit 32 Textfiguren. M. 6,—.
- Heft 53. Dr. V. Geilen: *Mathematik und Baukunst als Grundlagen abendländischer Kultur. — Wiedergeburt der Mathematik aus dem Geiste Kants.* M. 3,—.
- Heft 54. Dr. H. Heinrich Franck: *Die Verwertung von synthetischen Fettsäureestern als Kunstspeisefette in wirtschaftlicher, physiologischer und technischer Beziehung.* Mit 3 Abbildungen. M. 3,25.
- Heft 55. Dr. Alfred Wegener: *Die Entstehung der Mondkrater.* Mit 9 Abbild. im Text und auf 3 Tafeln. M. 2,25.
- Heft 56. N. Bohr: *Drei Aufsätze über Spektren und Atombau.* 2. Aufl. Mit 13 Abbildungen. M. 5,—.