

einem optisch leeren Kristall von Silberbromid ausgeschiedenen sehr kleinen Teilchen besitzen hiernach die Fähigkeit, im Dunkeln in der Wärme zu wachsen.

Außerdem erkennt man durch vergleichende Betrachtung von Fig. 33 und Fig. 31 folgende Tatsache deutlich. Die auf Fig. 33 befindlichen Teilchen sind nicht bloß gröber, vielmehr tritt der zwischen ihnen liegende Zwischenraum verschärft hervor.

Diese letztere Tatsache, die ausnahmslos an zahlreichen Präparaten beobachtet werden kann, ist für die Auffassung der Befunde sehr wichtig. Sie zeigt, daß die Teilchen auf Kosten ihrer Umgebung wachsen. Aber dieser Umstand stellt die hier beobachteten Teilchen in so völlige Analogie mit den Goldteilchen, an denen Zsigmondy und viele andere Forscher Wachstumserscheinungen beobachtet haben, daß es abermals sehr wahrscheinlich wird, daß hier Teilchen von metallischem Silber vorliegen. Es handelt sich bei diesen um das Wachsen eines Kristalls auf Kosten anderer infolge von Oberflächenkräften, wie dies von Tammann beobachtet worden ist, und auf die er den Rekrystallisationsvorgang zurückführt.

Auch beim Chlorsilber konnte durch Wärmeexposition die Anzahl der Teilchen vermindert und ihre Masse vergrößert werden, wie aus den drei letzten Aufnahmen zu ersehen ist.

Fig. 34 (Tafel VII) gibt uns das Bild eines Chlorsilberkristalls, der vier Minuten im Brennpunkt der Linse des Ultramikroskops belichtet wurde, in 140facher Vergrößerung.

Fig. 35 (Tafel VII) ist eine Stelle eines unbelichteten, 18 Stunden auf  $410^{\circ}$  erhitzten Präparats in derselben Vergrößerung. Wie beim Bromsilber sind auch hier bei bloßer Erwärmung keine Teilchen zum Vorschein gekommen.

Figur 36 (Tafel VII) endlich zeigt den Einfluß einer 18stündigen Erwärmung auf  $410^{\circ}$  bei dem belichteten Präparat (Fig. 34, Tafel VII). Die Vergrößerung ist dieselbe wie bei

den beiden vorhergehenden Bildern. Während in Fig. 34 (Tafel VII) der Lichtkegel so dicht war, daß kaum einzelne Teilchen wahrgenommen werden konnten, sieht man in dem letzten Bild große, durch beträchtliche Zwischenräume getrennte Teilchen. Das Ganze macht den Eindruck, als ob die belichtete Stelle in Fig. 34 (Tafel VII) durch die Temperaturerhöhung zu einzelnen heileuchtenden Punkten zusammengeschrumpft wäre.

Aus diesen Veränderungen, die durch Belichtung an der Oberfläche von geschmolzenem Brom- und Chlorsilber hervorgerufen werden, ist auch ersichtlich, warum sich bei Durchleuchtung der Kristalle das Innere trübte, ohne daß ein Lichtkegel wahrgenommen werden konnte. Auf der vorderen Fläche des Kristalls, wo der Lichtkegel auftrifft, wird Silber ausgeschieden, das im Laufe der Belichtung immer mehr heranwächst und einen großen Teil der Strahlen von der ursprünglichen Richtung ablenkt. Infolgedessen wird das Innere des Kristalls immer dunkler und lichtschwächer und vorher sichtbar gewesene Einschlüsse verschwinden aus dem Gesichtsfeld.

Fig. 37 (Taf. VII) stellt einen Mangannebel dar, der in einer technischen Schlacke aufgefunden wurde.

\* \* \*

Durch die vorstehend beschriebenen Untersuchungen von R. Lorenz, W. Eitel und K. Hiege dürfte die Theorie der Metallnebel und Pyrosole eine weitgehende Klärung erfahren haben. Die Untersuchungen an Bromsilber- und Chlorsilberkristallen sind für die Theorie des latenten photographischen Bildes von Wichtigkeit. Die bereits begonnene Fortsetzung dieser Arbeiten, insbesondere in letzterer Hinsicht ist zur Zeit durch den Krieg unterbrochen, sie soll aber wieder aufgenommen werden.

Frankfurt a. M.

Institut für physikalische Chemie der Universität.  
Physikalischer Verein.

## Theoretische Bemerkungen über die Viskosität der Kolloide.

Von M. v. Smoluchowski (Krakau).

(Eingegangen am 8. April 1916.)

In Würdigung der Bedeutung, welche Viskositätsanomalien als Kennzeichen gewisser, sonst schwer quantitativ zugänglicher Vorgänge in kolloiden Lösungen besitzen, ist in den letzten Jahren das experimentelle Studium der

Viskosität von Kolloiden seitens einer Reihe hervorragender Forscher in Angriff genommen worden. Es scheint mir jedoch, daß in den diesbezüglichen theoretischen Ueberlegungen, welche meist an die schöne Arbeit Ein-

stein's<sup>1)</sup> anknüpfen, häufig gewisse Mißverständnisse zu Tage treten, und daher dürfte vielleicht eine präzise Zusammenfassung der durch die hydrodynamische Theorie vorauszusetzenden Resultate von Nutzen sein.

Infolge der Einstein'schen Formel

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + \frac{5}{2} \varphi \right] \quad (1)$$

sollte sich die Viskosität  $\eta$  eines Suspensoids oder einer eigentlichen Emulsion aus der Viskosität  $\eta_0$  des Lösungsmittels und aus dem relativen Volumgehalt  $\varphi$  der dispersen Phase bestimmen lassen, ohne Rücksicht auf Dispersitätsgrad, vorausgesetzt, daß die Lösung eine verdünnte sei, und daß die als starr vorausgesetzten Teilchen Kugelgestalt besitzen. Bekanntlich hatte A. Einstein anfangs infolge eines versehentlichen Rechenfehlers den Faktor von  $\varphi$  als Eins angegeben; in der obigen verbesserten Form stellt aber jenes Gesetz bis jetzt das einzige exakte Resultat auf diesem Gebiete dar. Es hat zwar E. Hatschek<sup>2)</sup>

später eine Formel  $\eta = \eta_0 \left[ 1 + \frac{9}{2} \varphi \right]$  abgeleitet,

doch ist die betreffende Berechnung unrichtig, und daher die Formel als einer allgemeinen Bedeutung entbehrend abzulehnen.

Nun scheint es aber, daß man die Gültigkeitsgrenzen der Formel (1) meist sehr überschätzt. Vor allem gilt sie gewiß nicht für Teilchen von anderer als sphärischer Gestalt. Für ellipsoidische, polyedrische, nadel- oder blättchenförmige Teilchen dürften sich allerdings ähnliche Formeln

$$\eta = \eta_0 (1 + k \varphi), \quad (2)$$

aber mit einem größeren Zahlenfaktor  $k$  als 2,5 ableiten lassen; für die Kugel ist der betreffende Wert offenbar ein Minimum, da sie bei ihrer rollenden Bewegung verhältnismäßig das geringste Volum der in Scherungsbewegung befindlichen Flüssigkeit beeinflusst. Die Größe des betreffenden Koeffizienten  $k$  könnte ge-

<sup>1)</sup> A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, 289 (1906); 34, 591 (1911).

<sup>2)</sup> E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 7, 301 (1910). Es wird hierbei das Stokes'sche Gesetz irrtümlich angewendet; dasselbe bezieht sich nur auf eine Kugel, die sich infolge äußerer Kräfte innerhalb ruhender Flüssigkeit bewegt, während die im Viskosimeter befindlichen Teilchen an der fortschreitenden und drehenden Bewegung der Flüssigkeitselemente ungehindert teilnehmen und nur der Scherungsdeformation derselben einen gewissen Widerstand entgegenzusetzen, zu dessen exakter Ermittlung eben die Einstein'sche Rechnung dient.

radezu einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Abweichung von der Kugelgestalt geben.

Mit Rücksicht auf diesen Umstand können als Kontrollversuche der Einstein'schen Formel von allen bisherigen Untersuchungen wohl nur jene von M. Bancelin<sup>3)</sup> an Gummigutt- und Mastix-Suspensionen und jene von Sven Odén<sup>4)</sup> an Schwefelsolen in Betracht kommen. Erstere bestätigten bekanntlich die Proportionalität des Viskositätszuwachses mit  $\varphi$  und die Unabhängigkeit von der Teilchengröße, aber der Zahlenfaktor ergab sich im Mittel zu 2,9 anstatt 2,5. Die Versuchsdaten, soweit sie veröffentlicht sind, lassen aber dies Resultat wohl kaum als gesichert erscheinen, insbesondere ist auch der Verdacht naheliegend, daß bei einem Teil der Versuche die Konzentration oder die Teilchengröße (bis zu einem Radius von 4  $\mu$ ) zu groß gewesen sei.

Es ist nämlich zu bemerken, daß die Unabhängigkeit vom Dispersitätsgrad nur gilt, so lange die Teilchen verschwindend klein sind im Vergleich zum Radius der Kapillare, indem sonst eine scheinbare Vergrößerung der Viskosität auftreten muß. Bei Benützung des rationelleren, von Hatschek empfohlenen Couette'schen Apparates würde dagegen diese Fehlerquelle ziemlich wegfallen.

Andererseits gibt es wohl auch eine untere Grenze für die zulässige Teilchengröße, da die Ableitung der Formel (1) voraussetzt, daß sich die Flüssigkeit als ein homogenes, an der Kugeloberfläche festhaftendes Medium betrachten läßt, daß also der Teilchenradius sehr groß ist im Vergleich mit der Wirkungssphäre der Molekularkräfte. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die von Sven Odén beobachtete, verhältnismäßig größere Viskosität amikroskopischer Sole (Teilchengröße 10  $\mu\mu$ ) damit zusammenhängt. Auch Hatschek's<sup>5)</sup> Hypothese, wonach die Teilchen von einer Adsorptionshülle von konstanter Dicke (0,87  $\mu\mu$ ) umgeben wären, welche bei kleinen Teilchen eine merkliche Vergrößerung des  $\varphi$  verursachen würde, läßt sich mit dieser Bemerkung in Uebereinstimmung bringen. Man hätte dann den Begriff der Adsorptionshülle so zu verstehen, daß die Grenzschichten der Flüssigkeit (ähnlich wie die Bakker'sche Kapillarschicht an freien Flüssigkeitsoberflächen) andere mechanische Eigen-

<sup>3)</sup> M. Bancelin, Koll.-Zeitschr. 9, 154, (1911); Compt. rend. 152, 1382 (1911).

<sup>4)</sup> Sven Odén, Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 709 (1912).

<sup>5)</sup> E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 11, 280 (1912).

schaften besitzen als das Innere und einer Verschiebung einen scheinbar größeren Zähigkeitszustand entgegenzusetzen.

Daß aber in Sven Odén's Versuchen auch bei submikroskopischen Teilchen (100  $\mu\mu$ ) der Zahlenfaktor  $k$  zu groß ausfällt (etwa 3,0 unter Annahme einer Dichte 1,90), läßt sich nicht auf solche Weise erklären. Vielleicht spielt da derselbe unbekanntes Umstand mit, welcher die von Sven Odén konstatierte, so auffallende Variabilität der für die Schwefelteilchen entfallenden Dichte bedingt.

Es ist aber auch sehr möglich, daß diese Messungen, wie auch ein Teil jener Bancelin's, infolge zu großer Konzentration  $\varphi$  bereits außerhalb der genauen Gültigkeitsgrenzen der Einstein'schen Formel fallen. Letztere gilt nämlich nur, insofern das Verhältnis Teilchenradius  $r$  zu Teilchenabstand  $R$  als klein betrachtet werden kann, während sonst noch weitere Zusatzglieder in Betracht kommen.

Setzt man die Volumkonzentration  $\varphi = \left(\frac{r}{R}\right)^3$ , so ist selbst für die verdünnteste, von Sven Odén verwendete Lösung, welche 5 g Schwefel auf 100 ccm Lösung enthielt:  $\varphi = 0,0263$  und  $\frac{r}{R} = 0,297$ , also keineswegs ein sehr kleiner Wert.

Die Annäherungsrechnung nach Einstein's Methode weiterzuführen, würde eine enorme Rechenarbeit erfordern, aber es läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussehen, daß das nächste Glied der Reihenentwicklung die Größenordnung  $\left(\frac{r}{R}\right)^5$  oder  $\varphi^{5/3}$  besitzen wird, und dieses

kann sich wohl schon bei zwei- bis dreiprozentiger Volumkonzentration fühlbar machen. Um dies besser zu versinnlichen, führen wir in Tabelle (I) die von Sven Odén an jenem submikroskopischen Sol bei einer Temperatur 20° für verschiedene Gewichtskonzentrationen  $c$  und damit zusammenhängende  $\eta$ -Werte gemessenen Viskositäten  $\eta$  an, nebst den nach Formel (1) zu berechnenden Zahlen  $\eta_1$ , sowie den  $k$ -Werten, welche in Gleichung (2) erforderlich wären, um die wirkliche Zähigkeit zu geben.

$c$	0	5	12,51	25,02	50,03
$\eta$	—	0,0263	0,0658	0,1316	0,2633
$\eta_1 \cdot 10^5$	1004	1083	1279	1714	3702
$\eta_2 \cdot 10^5$	—	1070	1169	1334	1658
$k$	—	2,99	4,16	5,37	10,2
$\eta_0 \cdot 10^5$	—	1083	1243	1663	4016

Es gibt da offenbar gar keine Annäherung an die Wirklichkeit. Doch lassen sich ohne weiteres Formeln konstruieren, welche für sehr verdünnte Lösungen mit der Einstein'schen (1) identisch werden, aber für höhere Konzentration sich den experimentellen Zahlen ganz gut anschließen. Beispielsweise führe ich die Formel an:

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left[1 - \varphi - \frac{3}{2} \varphi^{5/3}\right]^{1/2}} \quad (3)$$

nach welcher die Zahlen  $\eta_2$  in jener Tabelle berechnet wurden. Man sieht, daß sie das allgemeine Verhalten ganz befriedigend wiedergibt, bei geringer Konzentration ( $\varphi = 0,0263$ ) mit der experimentellen Angabe genau übereinstimmt und für große Verdünnung in (1) übergeht.

Uebrigens ist derselben natürlich keine weitere Bedeutung beizulegen; ich führe sie nur an, um zu beweisen, daß das bisherige Versuchsmaterial ganz gut mit Einstein's Formel vereinbar ist, daß es aber die Grenzen der praktischen Anwendbarkeit derselben erheblich einzuschränken scheint. Die Verwendung anderer Zahlenfaktoren für  $k$  in (2) nützt aber natürlich nichts. Dagegen sind zur Klärung der Frage weitere, über ein ausgedehntes Konzentrationsgebiet erstreckte genaue Messungen dringend erwünscht. Sie würden die Möglichkeit bieten, eine empirische, für alle Kugelsuspensionen gültige Formel von obiger Art abzuleiten.

Für stark konzentrierte (über 50 Proz.) Kolloide hat bekanntlich Hatschek eine Formel<sup>6)</sup> aufgestellt, welche sich in der obigen Bezeichnungsart darstellen läßt als:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 - \sqrt{\varphi}} \quad (4)$$

Diese mag eine für manche Fälle recht brauchbare Interpolationsformel sein, doch kommt ihr eine allgemeine Bedeutung wohl nicht zu, da sie sich nicht rationell begründen läßt. Auf starre Kugelsuspensionen ist sie offenbar nicht anwendbar, indem solche bereits für  $\varphi = 0,7406$  ganz starr werden müssen, und in der Tat schränkt Hatschek ihre Gültigkeit auf Systeme ein, welche aus zwei flüssig-dispersen Phasen bestehen. Sind aber die Teilchen selber deformierbar (Tröpfchen, elastische Gebilde), so muß überdies die Viskosität von der Scherungsgeschwindigkeit ab-

<sup>6)</sup> E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 8, 34 (1911); 11, 284 (1912); 12, 238 (1913).

hängen, wie Hatschek sehr treffend bemerkt, aber es wird sich dann ein allgemeines Gesetz von solcher Form gewiß überhaupt nicht aufstellen lassen; auch ist nicht anzunehmen, daß dann die Viskosität der dispersen Phase ganz gleichgültig sein könnte.

## II.

Manche Autoren meinten darin einen Widerspruch zu erblicken, daß die Zähigkeit nach Formel (1) vom Dispersitätsgrad unabhängig ist, während andererseits bei Koagulation meist eine sehr bedeutende Viskositätszunahme erfolgt, und sie glauben letztere durch eigene Hypothesen erklären zu müssen.

Demgegenüber betonen wir, daß das Gesetz von der Unabhängigkeit vom Dispersitätsgrad keine Anwendung findet, sobald letzterer sich infolge Koagulation ändert, da ja in diesem Falle auch die Gestalt der sich bewegenden Komplexe eine Änderung erfährt. Würden sich z. B. je zwei kugelförmige Teilchen aneinanderheften, so wirkt ein solches Doppeltelchen selbstverständlich weit stärker zähigkeits-erregend als eine Kugel von doppeltem Volum, ebenso wie dem früher Gesagten zufolge ein langgestrecktes ellipsoidisches Teilchen eine stärkere Wirkung haben muß als eine Kugel von gleichem Inhalt. Man kann sich dies auch verständlich machen, indem man bedenkt, daß die Flüssigkeit in der Einschnürung zwischen den beiden Kugeln (Fig. 1) fast unbe-

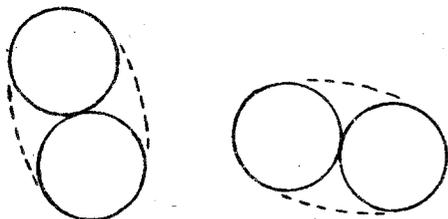


Fig. 1

weglich bleiben muß, also der Effekt derselbe ist, als ob das starre Volum  $\varphi$  vergrößert wäre.

Wenn sich aber größere Aggregate bilden, so ist selbst bei der dichtesten Kugellagerung das Gesamtvolum eines solchen Aggregates

im Verhältnis  $\frac{3\sqrt{2}}{\pi} = 1,35$  größer als das Eigen-

volum der Kugeln. Die bei Koagulation entstehenden Flocken zeichnen sich aber natürlich keineswegs durch maximale Dichte, sondern im Gegenteil durch äußerst lockere, schwammige Struktur aus. Das Volum der-

selben ist also ganz erheblich größer als das Eigenvolum der dispersen Substanz, welches vor Beginn der Koagulation für die Zähigkeit maßgebend war, und die betreffende Viskositätszunahme kann geradezu als Anhaltspunkt zur Beurteilung der „Schwammigkeit“ der betreffenden Flocken dienen.

So würde sich aus den von H. Freundlich und N. Ishizaka<sup>7)</sup> angegebenen Werten der Faktor  $k$  für ein durch Ferrozyankalium koagulierendes  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol zu etwa 1300 berechnen, also hätten die Flocken ein vielleicht 3—400 mal größeres Volum als die Trockensubstanz. Selbst eine so weitgehende Hydratisierung der Gelflocken könnte meiner Ansicht nach schon durch eine nadelförmige Gestalt der Amikronen bewirkt werden, während in anderen Fällen eine Schaumstruktur auftreten mag, doch gehört die Frage nach den Ursachen jener Struktur nicht hierher.

Nun müssen aber als Ausnahmefälle noch einige merkwürdige Betrachtungen von Woudstra<sup>8)</sup> erwähnt werden, wonach bei Zusatz sehr geringer Elektrolytmengen (Millimole pro Liter Lösung) zu Silbersolen im Laufe der Zeit anfangs eine Verminderung der Viskosität bis zu einem Minimum, dagegen bei größeren Mengen eine Vermehrung eintreten würde. Woudstra sah dies als Beweis für das Eintreten einer Zähigkeitsabnahme infolge Dispersitätsverminderung an. Theoretisch wäre eine solche allerdings unter Umständen nicht ganz ausgeschlossen, falls die Amikronen eine blättchenförmige Gestalt hätten und sich zu massiven Klumpen zusammenlegen würden, doch erscheint ein solches Verhalten wohl sehr unwahrscheinlich.

Eher möchte man annehmen, daß es sich bei jenen Versuchen um Aggregate (vielleicht kristallinische Flocken?) handelte, welche infolge des Elektrolytzusatzes eine Volumkondensation erlitten, noch bevor eine erhebliche Koagulation bewirkt wurde. Darauf würden auch die im Verhältnis zur Konzentration ganz kolossalen Viskositätswerte (welche  $k$ -Werten von der Größenordnung einiger Hundert entsprechen) hinweisen, die Woudstra bei jenen nach Muthmann's Verfahren hergestellten Solen fand, während z. B. Mifka<sup>9)</sup> bei Silber-

<sup>7)</sup> H. Freundlich und N. Ishizaka, Koll.-Zeitschr. 12, 230 (1913).

<sup>8)</sup> H. Woudstra, Zeitschr. f. physik. Chem. 63, 619 (1908); Koll.-Zeitschr. 8, 73 (1910). Ähnliche Beobachtungen beschreiben J. Dądzisz und A. v. Galecki in einer demnächst im Krak. Anz. erscheinenden Arbeit. [Anm. bei der Korrektur.]

<sup>9)</sup> V. Mifka, Wien. Ber. 120, 1173 (1911).

solen, die nach Bredig's Verfahren dargestellt waren, von teilweise noch größerer Konzentration (0,46 g pro Liter), überhaupt keinen meßbaren Unterschied gegenüber der Zähigkeit des reinen Wassers konstatieren konnte.

Auch die von Woudstra und anderen Autoren mitunter beobachtete Viskositätsabnahme infolge von Schütteln könnte auf einer Verdichtung der Flockensubstanz beruhen. Jedenfalls sind die von Woudstra konstatierten Erscheinungen weiterer Aufklärung bedürftig, und ist die Auffassung, daß dieselben durch die Dispersitätsverringering verursacht sind, noch nicht als erwiesen zu betrachten.

Nun möchte ich aber noch auf die Möglichkeit einer Viskositätsabnahme infolge Elektrolytzusatzes hinweisen, welche die Theorie der elektrischen Endosmose für den Fall sehr gut dialysierter Lösungen voraussehen läßt. Es sei daran erinnert, daß Dorn seinerzeit das Auftreten elektrischer Ströme in Wasser infolge Niedersinkens von Glasperlen oder Quarzsand beobachtete, und daß W. B. Hardy behufs Erklärung der Stabilität von kolloiden Suspensionen die Hypothese aufstellte, daß diese Ströme das Niedersinken solcher Teilchen verzögern müssen.

Die Theorie dieser Erscheinung, welche ich im Anschluß an die Helmholtz'sche Doppelschicht-Theorie der Elektrosmose entwickelt habe<sup>10)</sup>, und welche vor einigen Jahren durch Stock's Messungen experimentell verifiziert wurde, gestattet es, den Gedanken Hardy's mathematisch genau zu präzisieren. Es zeigt sich, daß der Stokes'sche Reibungswiderstand infolge jener Erscheinung im Verhältnis von

$$1 : 1 + \left[ \frac{K(q_i - q_a)}{4\pi} \right]^2 \frac{\sigma}{a^2 \eta}$$

$K(q_i - q_a)$  die Potentialdifferenz der Doppelschichte,  $a$  den Teilchenradius,  $\sigma$  den spezifischen Widerstand (im elektrostatischen Maß) und  $\eta$  die Zähigkeit der Flüssigkeit bedeutet.

Diese Wirkung könnte, wie ich loc. cit. bemerkt hatte, erst bei Sub- oder Amikronen merklich werden und kommt für die Frage der Stabilität überhaupt nicht in Betracht. Es lassen sich aber ganz analoge Ueberlegungen auch auf unseren jetzigen Fall übertragen. Wenn man nämlich Einstein's Viskositätsberechnung durch Berücksichtigung jener kata-

phoretischen Ströme ergänzt<sup>11)</sup>, findet man für kugelförmige Teilchen:

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + \frac{5}{2} \varphi \left\{ 1 + \frac{\sigma}{a^2 \mu} \left( \frac{K(q_i - q_a)}{2\pi} \right)^2 \right\} \right]$$

Wird nun:  $K(q_i - q_a) = 3 \text{ Volt} = 0,01 \text{ (cgs.)}$ ;

$$\sigma = 10^6 \left( \frac{\text{Ohm}}{\text{ccm}} \right) = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ (cgs.)}; \eta = 0,01 \text{ an-}$$

genommen, so würde für Teilchen vom Durchmesser  $2a = 300 \mu\mu$  der Zähigkeitszuwachs  $5\varphi$  anstatt  $\frac{5}{2}\varphi$  betragen, wäre also schon recht bedeutend.

Der Elektrolytzusatz könnte nun den Faktor  $K(q_i - q_a)$  zu Null machen, falls der isoelektrische Punkt erreicht wird; vor allem würde er aber den spezifischen Widerstand  $\sigma$  sehr vermindern, so daß bereits sehr geringe Konzentrationen jenen „quasi viskosen“ Effekt zum Verschwinden bringen müßten.

Möglicherweise könnte so auch jene Beobachtung Sven Odén's eine von Hatschek's Auffassung abweichende Aufklärung finden, wonach zwei Schwefel-Sole von gleicher, recht großer Konzentration (50 g pro 100 ccm) einen ganz kolossalen Viskositätsunterschied (0,0575 gegen 0,0370) aufwiesen; die Ursache könnte nämlich darin liegen, daß ersteres (das submikroskopische) ohne Salzzusatz verwendet wurde, während letzteres (amikroskopisch) 0,76 g NaCl auf 100 ccm Lösung enthielt, also den elektrosmotischen Zähigkeitseffekt nicht aufweisen konnte.

Auf den ersten Blick erscheint es sehr verlockend, vom obigen Standpunkt auch die von Pauli u. A. an Eiweiß-Solen konstatierte Abhängigkeit der Viskosität von deren elektrischen Eigenschaften zu interpretieren, doch spricht bei näherer Untersuchung die erhebliche Leitfähigkeit der in Betracht kommenden Lösungen gegen eine solche Hypothese<sup>12)</sup>.

Ueberhaupt muß bemerkt werden, daß wir derzeit nicht wissen, ob die Doppelschichttheorie bei so kleinen Teilchen wie oben vorausgesetzt wurde, überhaupt noch anwendbar ist. Es bildet unsere Berechnung — wie überhaupt das meiste, was wir über Kolloidteilchen behaupten — eine weitgehende Extrapolation der im mikroskopischen Gebiet giltigen Ge-

<sup>10)</sup> M. Smoluchowski, Krak. Anz. 1903, 182; siehe auch das zusammenfassende Referat (insbesond. §§ 23, 65. des Verf. über Elektrische Endosmose in Graetz's Handbuch d. Elektrizität, Bd. II, Lief. 2, woselbst Literaturangaben.

<sup>11)</sup> Die betreffenden Rechnungen werden bei einer anderen Gelegenheit publiziert werden.

<sup>12)</sup> Auch gelten alle unsere Ausführungen eigentlich für Suspensioide und ist ihre Uebertragung auf lyophile Kolloide wohl recht problematisch.

setze auf das Ultramikroskopische, und es kann nur durch spezielle sehr sorgfältige Messungen entschieden werden, inwieweit dieselbe in Wirklichkeit zutrifft. Doch scheint mir die Sache

interessant genug, um eine genaue experimentelle Prüfung zu verdienen<sup>13)</sup>.

Krakau, März 1916.

<sup>13)</sup> Diesbezügliche Versuche sind im Gange.

## Adsorptionserscheinungen bei der Kalkfällung aus einem Karbonatwasser.

Von Albert Reichard (München)<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 12. April 1916.)

Das Münchner Leitungswasser, mit welchem die hier beschriebenen Versuche angestellt wurden, besitzt, wie zur Orientierung mitgeteilt sei, mit geringen Schwankungen folgende Zusammensetzung:

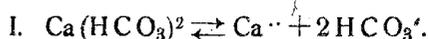
In 100 000 Teilen	
CaO . . .	11,0
MgO . . .	3,3 (als CaO berechnet 4,6)
SO <sub>3</sub> . . .	0,6 bis 0,7
Cl . . . . .	0,2
Soda . . . . .	fehlt
Härte . . . . .	etwa 15,8.

Die Ausscheidung des Kalks als Monokarbonat ist eine Funktion der Temperatur und der Zeit, denn auch bei gewöhnlicher Temperatur gehen in entsprechend langer Zeit fortgesetzt, wenn auch langsam, erhebliche Kalkausscheidungen vor sich. Das in frischem Zustande gegen Phenolphthalein indifferente Wasser nimmt bei offenem Stehen vor der Kalkausscheidung, sei es in der Hitze, sei es in der Kälte, alkalische Reaktion an („primäre Alkalität“). Die OH<sup>-</sup>-Ionen verschwinden nach erfolgter Abscheidung von Ca-Monokarbonat, auch wenn es sich, bei Unterbrechung des Enthärtungsprozesses, nur um Teilabscheidungen handelt und wieder Abkühlung eintritt; sie treten wieder auf, sobald die Erhitzung von neuem einsetzt und nehmen wieder ab, wenn erneute Kalkausscheidungen stattgefunden haben; doch geht die Abnahme bei öfterer Wiederholung stets etwas schwieriger vonstatten. Dieses Spiel ist mit Phenolphthalein zu verfolgen und steht offenbar mit der hydrolytischen Dissoziation des gelösten Ca-Bikarbonats im Zusammenhang.

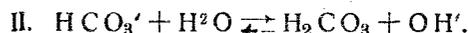
Gegen Ende des Kalkausscheidungsprozesses tritt nun eine neue, stärkere und in der Hitze andauernde Alkalität auf; diese wurde lange Zeit als von Soda herrührend aufgefaßt; sie

stammt jedoch von Magnesiumkarbonat her, denn Soda fehlt im Münchner Leitungswasser. Diese Alkalität kann in dem von CaCO<sub>3</sub> ganz oder fast ganz befreiten Wasser auch in der Kälte andauern, hier allerdings in sehr verminderter Stärke. Durch Kochen des Wassers bei gleichbleibendem Volum wird aller Kalk gefällt und alle Magnesia bleibt in Lösung<sup>2)</sup>. Beim Kochen unter Einengung auf die Hälfte des ursprünglichen Volums wird etwas Magnesia mit ausgeschieden, während etwas Kalk dafür in Lösung bleibt<sup>3)</sup>.

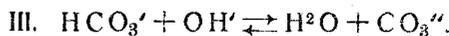
Die bis zur völligen Bildung von Kalziummonokarbonat sich abspielenden chemischen Vorgänge werden durch folgende vier Gleichgewichte, welche sämtlich gleichzeitig erfüllt sind, veranschaulicht:



Das gelöste Kalziumbikarbonat spaltet sich; HCO<sub>3</sub>', die erste Kohlensäurestufe ist die „Lösungskohlensäure“.



Die Lösungskohlensäure entweicht; es bilden sich Hydroxyle (primäre Alkalität).



Die alkalische Reaktion verschwindet; es bildet sich die „Fällungskohlensäure“ CO<sub>3</sub>'' = zweite Kohlensäurestufe.



Die Bildung von CaCO<sub>3</sub> ist erreicht. Ob das gebildete CaCO<sub>3</sub> auch gefällt wird, oder ob die Gleichung umkehrbar ist, darüber entscheiden besondere Verhältnisse, welche im Folgenden zur Sprache kommen sollen. Die Abscheidung des CaCO<sub>3</sub> erfolgt mehr oder weniger vollständig und kann durch physi-

<sup>2)</sup> H. Trillich, Hygien. Tagesfragen, VIII. „Die Münchner Hochquellenleitung aus dem Mangfallthale“. (München, 1890), 49.

<sup>3)</sup> J. Brand u. J. Jais, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 28, 569 (1905).

<sup>1)</sup> Nach desselben Verfassers: Studien über das Münchner Leitungswasser, in Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1915 Nr. 22—30 und 1913 Nr. 25 und 26.