Chemistry. — *Die ungleichmäszige Verteilung der stabilisierenden Faktoren über die Oberfläche kolloider Teilchen.* Von H. R. KRUYT.

(Communicated at the meeting of September 28, 1929).

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung hat BUNGENBERG DE JONG [1]) darauf hingewiesen, dasz die Gelatinierung und das Verhalten der Gele sehr gut verständlich wird, wenn man annimmt, dasz die schützenden Faktoren, Ladung und Hydradation, nicht gleichmäszig über die Oberfläche der Teilchen verteilt sind, sondern stellenweise auf dieser vorkommen. Dieser Gedankengang scheint mir eine nach allen Seiten glückliche Lösung zu bedeuten, da derselbe bisher unerklärbare Tatsachen plötzlich begreiflich macht. Es besteht jedoch Grund, nunmehr noch einen Schritt weiter zu gehen und diese Betrachtungsweise nicht auf lyophile Kolloide zu beschränken, sondern sie allgemein für kolloide Teilchen und somit auch für lyophobe Teilchen als anwendbar zu erachten. Bei diesen handelt es sich allein um die elektrische Ladung als Stabilitätsfaktor.

Das Bild, welches man sich bisher von einem Kolloidteilchen machte, ist

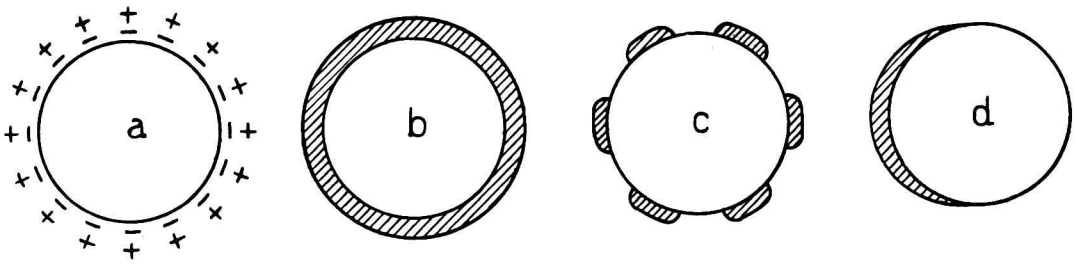

Fig 1

in Abb. 1 *a* skizzenartig wiedergegeben. Einfachheitshalber ist eine Doppelschicht nach HELMHOLTZ und nicht eine diffuse Schicht nach GOUY gezeichnet. In Abb. 1 *b* ist dieselbe Sachlage, doch etwas mehr schematisch in Bild gebracht. Der hellere Teil soll immer das Teilchen darstellen und die dunklere Zone die elektrische Doppelschicht oder wenigstens die Wirkungssphäre der elektrischen Abstoszung. In Abb. *c* ist nun weiter die Annahme zum Ausdruck gebracht, dasz diese Abstoszungssphäre nicht homogen über die Oberfläche verteilt, sondern lokalisiert ist. Abb. *d* gibt dasselbe wieder ; aber noch schematischer, indem angenommen wird, dasz die Oberfläche des Teilchens zur Hälfte geladen und zur andern Hälfte

[1]) H. G. BUNGENBERG DE JONG: Z. physik. Chem. **130**, 205, 1927.

ungeladen ist. Es ist selbstredend, dasz ein Sol mit derart konstituierten Teilchen kataphoretische Bewegung aufweisen wird, ebenso wie ein Sol vom Typus *b*. Die Bewegung wird jedoch in den Fällen *c* bzw. *d* geringer sein als im Falle *b*, wenn übrigens die elektrische Ladung per Flächeneinheit in der geladenen Aera dieselbe ist; wird doch die gewöhnliche Gleichung

$$He = \eta \frac{du}{dx}$$

(in welcher H den angebrachten Potentialunterschied,
e die Ladung der Oberfläche per qcm,
η den Reibungskoeffizienten,
$\frac{du}{dx}$ das Geschwindigkeitsgefälle darstellt),

die per qcm Oberfläche gilt, nunmehr:

$$\Sigma He = \Sigma \eta \frac{du}{dx}$$

jedesmal über die Oberfläche summiert, wo Ladung, bzw. wo Reibung ist. Wenn wir nun annehmen, dasz die Hälfte der Oberfläche mit einer Doppelschicht besetzt ist, dann wird sich die Gleichung folgendermaszen gestalten:

$$\tfrac{1}{2} He = \eta \frac{du}{dx} \quad \text{und}^{1)} \quad \zeta = \frac{12\pi}{HD} u$$

Darf also bezüglich $\frac{du}{dx}$ angenommen werden, dasz diese Grösze in dem Falle *b* und *c* oder *d* denselben Wert hat, dann wird die kataphoretische Geschwindigkeit im Falle *c* oder *d* dieselbe sein wie in *b*, wenn das Potential in dem ersteren Falle doppelt so grosz ist wie in dem zweiten Fall. Die Stabilität des Sols wird nun jedoch durchaus nicht der kataphoretischen Geschwindigkeit proportional sein. Die Haftwahrscheinlichkeit wird, auch wenn ζ in den schützenden Teilen oberhalb des kritischen Wertes ist, im Falle von 50 % Bedeckung 0.25 sein; sind doch 50 % der Oberfläche ungeschützt und werden Kollisionen zweier ungeschützter Streifen Verklebung der Teilchen bewirken. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen effektiven Kollision ist $0.50 \times 0.50 = 0.25$.

Die Vermutung, dasz Sole vom Typus *c* oder *d* vorkommen, ist namentlich in denjenigen Fällen berechtigt, in denen eine vorangehende teilweise Entladung gerade stattgefunden hat. Auch wenn ein gegebenes Sol entsprechend dem Typus *b* konstituiert ist, bleibt noch die Vermutung annehmbar, dasz *Entladung nicht immer homogen über die ganze Oberfläche stattfindet,* sondern dasz wenigstens anfangs der Typus *c* oder *d* auftreten wird. Wenn nämlich die Oberfläche nicht gut leitet (worüber

---

[1]) Entsprechend der DEBYE'schen Formel, Physik. Z. **25**, 49, 1924.

gleich ein Näheres), würde es vielmehr wundernehmen, wenn die Entladung völlig uniform über die Oberfläche erfolgte.

Wenn wir nun den Fall näher betrachten, dasz sich ein Doppelteilchen gebildet hat, bei dem jedes der Bestandteile zur Hälfte seiner Oberfläche durch eine elektrische Ladung geschützt ist (also zwei Teilchen vom Typus *d*), dann läszt sich ein solches Teilchen schematisch darstellen wie in Abb. 2.

Soll nun verfolgt werden, wie grosz die Haftwahrscheinlichkeit solcher Doppelteilchen ist, dann ergibt sich auch hierfür laut Schätzung für die Haftwahrscheinlichkeit $\frac{1}{4}$, da ja zwei Halbkugeln vorliegen, die geschützt sind, also $2 \times 2 \pi r^2$, und eine ungeschützte Zylinderoberfläche in Grösze von $2 \pi r \times 2 r$. Man sieht also, dasz die Haftwahrscheinlichkeit des Doppelteilchens gleich $0.5 \times 0.5 = 0.25$, also gleich derjenigen des Einzelteilchens ist.

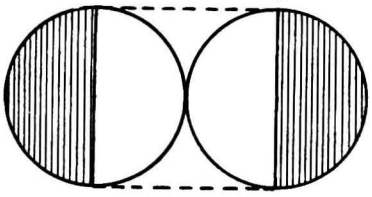

Fig 2

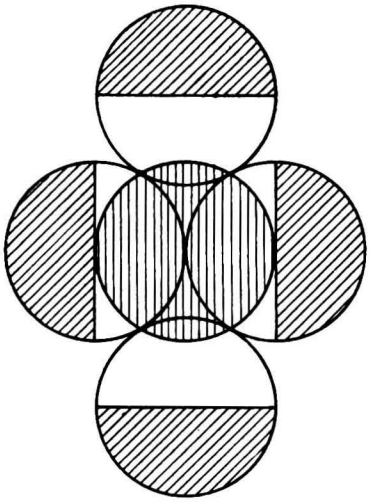

Fig 3

Ganz anders werden die Verhältnisse aber, wenn mehrere Teilchen zusammentreten. Legen sich dem Doppelteilchen noch zwei Teilchen an, wie in Abb. 3 wiedergegeben ist (unter Weglassung des mittleren Kreises, worauf gleich zurückgekommen werden soll), dann lehrt eine annähernde Berechnung, dasz das Verhältnis zwischen geschützter und ungeschützter Oberfläche gleich 2 : 1 und dasz somit die Haftwahrscheinlichkeit eines vierfachen Teilchens 0.11 ist. Nimmt man an, dasz sich einem solchen vierfachen Teilchen noch zwei weitere anlegen, wie dies in Abb. 3 durch die Hineinzeichnung des mittleren Kreises zum Ausdruck gebracht ist, dann lehrt eine ähnliche Berechnung, dasz das Verhältnis des geschützten und des ungeschützten Teiles der Oberfläche sich etwa wie 1 2 verhält und dasz infolgedessen die Haftwahrscheinlichkeit 0.06 beträgt.

Aus den letzteren Ziffern erhellt aufs deutlichste, dasz bei stellenweiser Entladung die Haftwahrscheinlichkeit des Konglomerates bei fortschreitender Koagulierung immer geringer wird.

Zwar wurde ein sehr einfacher Fall zur Basis unserer Betrachtung genommen, nämlich der Fall, dasz die ganze Ladung auf die eine Hälfte des Teilchens konzentriert ist; aber es ist klar, dasz im allgemeinen die Haftwahrscheinlichkeit in demselben Masze abnimmt wie die teilweise entladenen Teilchen zusammentreten, da sie immer die geladenen Zonen nach auszen wenden werden. Diese Tatsache nun vermag einen Einblick in verschiedenen Probleme der Kolloidchemie zu verschaffen. Um dies zu erläutern, wird im Nachstehenden fortgesetzt das schematische Beispiel herangezogen werden, in welchem die Ladung auf eine Halbkugel konzentriert gedacht wird.

Die Kinetik der Koagulation.

VON SMOLUCHOWSKI hat in seinen klassischen Abhandlungen über Koagulation [1]) eine Theorie über die sog. schnelle Koagulation entwickelt, d.h. für den Fall, dasz jede Kollision eine Verklebung mit sich bringt, wobei also die Haftwahrscheinlichkeit gleich 1 ist. Er gelangt zu dem Schlusz, dasz die Anzahl Teilchen n mit der Zeit sich derart ändert, dasz

$$n = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{T}} \quad \text{oder} \quad T = \frac{n\,t}{n_0 - n}$$

in welcher Formel n_0 die ursprüngliche Teilchenanzahl und T die sog. Koagulationszeit (Halbierungszeit) bedeutet.

Verschiedene Untersuchungen haben bewiesen, dasz Messungen von n zu verschiedenen Zeiten in der Tat einen konstanten Wert für T ergeben.

VON SMOLUCHOWSKI meinte, dasz bei langsamer Koagulierung diese Formel den Verlauf ebensogut wiedergab, aber dasz nur die Konstante T mit einer Grösze ε multipliziert werden musz, welche letztere durch den Prozentsatz der Kollisionen mit wirklichem Verklebungseffekt, also durch die Haftwahrscheinlichkeit, bestimmt wird.

KRUYT und VAN ARKEL [2]) fanden jedoch, dasz im Fall der langsamen Koagulation bei Selensolen T, bzw $\varepsilon\,T$, keineswegs eine Konstante ist, und andere Forscher haben seitdem diese Ergebnisse für andere Sole bestätigt. Aus den von uns angestellten Untersuchungen mit dem Selensol zeigte sich aufs deutlichste, dasz die Halbierungszeit T mit der Zeit steigt.

Der im vorigen Abschnitt dargelegte Gedankengang scheint nun dieses unerwartete Verhalten erklären zu können. Die Haftwahrscheinlichkeit ist

---

[1]) M. VON SMOLUCHOWSKY, Z. physik. Chem. **92**, 129 (1918). Auch Physik. Z. **17**, 557 und 583, 1916.

[2]) H. R. KRUYT und A. E. VAN ARKEL: Rec. Trav. Chim. **39**, 656 (1920): **40**, 169, (1921); Koll. Z. **32**, 29 (1923).

während des Koagulationsprozesses in der Tat nicht konstant, sondern sie wird durch das Aneinanderlegen der örtlich entladenen Teilchen allmählich geringer und die berechnete Halbierungszeit musz daher allmählich gröszer werden.

Auch andere Einzelheiten der Untersuchung über die Kinetik der Selensole lassen sich in diesem Lichte gut erklären. Es war uns seinerzeit schon aufgefallen, dasz die *sehr* langsame Flockung sich dem normalen Verlaufe nach VON SMOLUCHOWSKI viel mehr näherte als die mittelmäszig langsame Flockung. Diese nimmt also eine stark abweichende Zwischenstellung zwischen der schnellen und der sehr langsamen Koagulation ein, die einen gleichen Typus aufweisen. Dies ist nun sehr gut begreiflich : Im Falle der schnellen Koagulation ist die Ladung sogut wie ganz weggenommen ; die Haftwahrscheinlichkeit ist 1 und sie bleibt 1 während des ganzen Koagulationsprozesses, weil keine Restladungen vorhanden sind. Sehr langsame Flockung findet dagegen statt, wenn die ursprüngliche Ladung nur wenig herabgesetzt ist : Die Teilchen zeigen den Typus *1 b* mit verkleinerter Sphäre, oder Typus 1 *c*, mit noch sehr vielfachen Ladungszonen ; in beiden Fällen ändert sich die Haftwahrscheinlichkeit nicht oder wenig bei Vergröszerung der Teilchen. Schnelle und sehr langsame Flockung werden also nach der Gleichung VON SMOLUCHOWSKI's erfolgen, mittelschnelle jedoch nicht, gerade wie VAN ARKEL und ich dies fanden.

Reversible Flockung und Peptisierung.

Wenn man die elektrische Ladung als gleichmäszig über die Oberfläche eines kolloiden Teilchens verbreitet betrachtet, wird es sehr schwer zu begreifen, wie es möglich ist, ein einmal verklebtes Teilchenpaar durch Aufladung wieder zu trennen. In Zusammenhang hiermit ist es auch schwierig, den Unterschied zwischen primären Teilchen und Polyonen zu formulieren. Denn ein Konglomerat völlig entladener oder gleichmäszig sehr schwach geladener Teilchen braucht doch bei gleich verteilter Aufladung der Oberfläche dadurch keineswegs in Unterteile zu zerfallen. Ganz anders wird die Sachlage jedoch, wenn die Ladungen örtlich vorhanden sind.

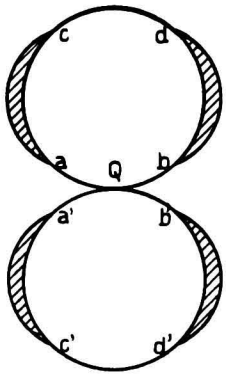

Fig. 4

Abb. 4 gibt wieder eine skizzenartige Darstellung zweier Teilchen, die zusammengetreten sind. Bei den primären Teilchen waren die Stücke *ab* und *cd*, bzw. *a'b'* und *c'd'* ungeschützt und die Stücke *ac* und *bd*, bzw. *a'c'* und *b d'* geschützt. Es wird nun angenommen, dasz diese Teilchen in Q verklebt sind. Die Lage der abstoszenden Stücke *ac* und *a'c'*, *bd* und *b'd'* bewirkt, dasz weitere Vereinigung durch die Abstoszung der genannten Gebiete untereinander behindert wird.

Wenn man bei einem geflockten Kolloid, wie dem Sol von V_2O_5 den

entladenden Elektrolyten durch Auswaschen [1]) entfernt, oder wenn man präzipitiertem HgS oder SnO_2 einen geeigneten aufladenden Elektrolyten hinzusetzt, so bewirkt man offenbar eine Ausbreitung der bereits vorhandenen Doppelschichtfragmente. Je mehr die geladenen Gebiete *ac*, *a'c'*, *bd* oder *b'd'* sich in der Richtung nach Q ausdehnen, um so gröszer wird in entsprechendem Grade die Abstoszung der Teilchen untereinander. Die zunehmende elektrische Ladung wirkt somit als ein Keil in der Oeffnung *aQa'* und *bQb'* und spaltet demzufolge das Aggregat auf.

Natürlich ist für einen solchen Peptisationseffekt erforderlich, dasz die primären Teilchen hinreichend erhalten geblieben sind, dasz also weder die Koagulation allzu effektiv gewesen ist, noch dieser Aggregationszustand zu lange gedauert hat. Die Untersuchung hat nämlich gelehrt, dasz Koagulation des V_2O_5-Sols durch Barium- oder Aluminiumsalze mit ihren steil verlaufenden ζ-*c*-Kurven eine irreversible Flockung bewirkt, offenbar ist dort die Doppelschicht völlig weggenommen und der Mechanismus der oben beschriebenen Repeptisation daher unmöglich. Flockt man dagegen mit Alkalimetallkationen, welche sehr allmählich entladen (flach verlaufende ζ-*c*-Kurve), dann ist die Aussicht auf stellenweise Entladung naturgemäsz viel gröszer ; in der Tat erwies sich unter jenen Umständen das Koagulat als repeptisierbar. Des weitern zeigte sich, dasz man die Koagulate nicht mehr peptisieren kann, wenn sie langem Stehen ausgesetzt gewesen sind ; es wird dadurch eine weitgehende Verklebung („Einformung" in Q) stattgefunden haben ; auch wird dadurch die Möglichkeit geschaffen, dasz die übriggebliebenen Ladungszonen sich gleichmäsziger ausgebreitet haben.

Die Frage, ob sich primäre Teilchen zu Polyonen vereinigt haben, wird daher von der Frage beherrscht, wie die Balance der anziehenden Kräfte in Q gegenüber der grószten elektro-kapillaren Abstoszung bei *Qb* unr *Qb'* ist.

Was hier für die Ladung gesagt wurde, gilt natürlich ebensosehr für die Hydratation, wenn diese in gröszerem oder geringerem Masze als Stabilitätsfaktor auftritt. Wenn *ac* und *bd*, bzw. *a'c'* und *b'd'* Hydratationsgebiete sind, wird Ausdehnung jener Gebiete in der Richtung von Q ebensogut ein Auseinanderweichen der Teilchen mit sich bringen. In vielen Fällen werden beide Faktoren zusammenwirken.

Andere Probleme.

Es erhebt sich nun sofort die Frage, ob die Oberfläche eines kolloiden Teilchens nicht eine Aequipotentialoberfläche sein musz. Falls die Oberfläche des Teilchens Elektrizitätsleiter wäre, ist es selbstredend, dasz diese Oberfläche überall dasselbe Potential haben müszte ; meine Annahme der nicht gleichen Verteilung der Ladung trifft also auf keine Schwierigkeiten, z.B. für ein Selenteilchen ; man könnte jedoch meinen, dasz sie sich nicht in bezug auf ein Goldteilchen aufrechterhalten lasse. Indessen ist m.E. ein

[1]) H. FREUNDLICH und W. LEONHARDT, Koll. Beitr. **7**, 172 (1915).

elektrisches Leitungsvermögen der Auszenseite eines Goldteilchens keineswegs sicher, ist doch die Auszenschicht jenes Teilchens, d.h. die Doppelschicht und die unmittelbar an diese grenzende Schicht nicht aus metallischem Gold aufgebaut. PAULI und FUCHS [1]) wiesen nach, dasz die elektrische Doppelschicht ringsum ein Goldteilchen aus den Ionen von Auratsalzen besteht, und die Untersuchungen VAN DER WILLIGEN's [2]) haben es höchst wahrscheinlich gemacht, dasz sich zwischen dem massiven Gold und dieser Aurat-Doppelschicht eine Goldoxydschicht befinden musz. Hiermit tritt die Möglichkeit in den Vordergrund, dasz die Oberfläche des Teilchens nicht notwendigerweise eine Aequipotentialoberfläche sein musz ; metallische Leitung ist sicherlich nicht vorhanden.

Diese Oxydhäute kommen wahrscheinlich vielfach vor ; wirkliche Isolatoren für die Elektrizität werden sie andererseits jedoch vermutlich nicht sein. Dadurch wird *auf die Dauer* Ausgleich örtlicher Ladungen stattfinden können. Man musz hierin wahrscheinlich die Ursache der sog. „Alterungs- bzw. Gewöhnungserscheinungen" erblicken, die so häufig bei kolloiden Lösungen beobachtet sind. Man denke z.B. an die Tatsache, dasz das Erreichen des Flockungspunktes sehr von dem Umstande abhängig ist, ob man den flockenden Elektrolyten auf einmal oder in Portionen hinzufügt.

Der in Abb. 1 *c* und *d* dargestellte Zustand ist also ein vorübergehender ; aber er ist bei der Flockung mit einer Elektrolytmenge ungefähr vom Grenzwert als eine metastabile Umwandlungsstufe zu betrachten, die sehr oft durchlaufen wird und sich eine Zeitlang hält. Die Verteilung der geladenen Stellen wird durch zufällige Besonderheiten bei der Mischung von Elektrolyt und Sol beherrscht, während auch die spezifischen Eigenschaften beider ihren Einflusz geltend machen werden.

Bisher hat man also den Flockungsprozesz viel zu viel statisch aufgefaszt. Man hat die elektrischen Erscheinungen eines flockenden Kolloids zuviel mit elektrischen Erscheinungen identifiziert, welche unter Umständen bestimmt wurden, bei denen sich Endgleichgewichte eingestellt hatten. Untersucht man z.B. den Einflusz von Elektrolyten auf Strömungspotentiale in Glaskapillaren, so wartet man gewöhnlich 24 Stunden, bevor man zur endgültigen Messung übergeht. Diese Wartezeit dient vermutlich gerade zum Ausgleich örtlicher Ladungsunterschiede.

Man bestimmt also auf diese Weise in der Tat das ζ-Potential, das dem Gleichgewicht nach zu der Elektrolytenkonzentration gehört ; aber bei der Flockung vollzieht sich der Prozesz, wenigstens zum Teile, ehe jenes Gleichgewicht in der Grenzschicht erreicht ist, und man musz somit bei der Erklärung dieses Prozesses sehr wohl der metastabilen Zwischenphase Rechnung tragen. Nur dann wird z.B. der Einflusz von Mischungsverhältnissen auf den Flockungsprozesz begreiflich.

Utrecht, Augustus 1929. VAN 'T HOFF-*laboratorium*.

---

[1]) W. PAULI und FUCHS, Koll. Beitr. **21**, 412, 1925.

[2]) P. C. VAN DER WILLIGEN, Diss. Utrecht, 1927, S. 122. u. f.