

ÜBER DIE KOLLOIDSYNTHESE DURCH DAMPFEXPLOSIONEN UND DIE KOLLOIDCHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN DER DURCH DIESE METHODE HERGESTELLTEN DISPERSEN SYSTEME.

Von Naoyasu SATA.

Eingegangen am 20. März 1936. Ausgegeben am 28. Juli 1936.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Theoretischer Teil.

Experimenteller Teil.

I. Allgemeines.

A. Wahl und Reinheitsgrad der Versuchsmaterialien.

B. Methodik und Apparate.

C. Über die Stabilität der Sole.

II. Spezielles.

A. Quecksilber.

(a) Einfluss zufälliger Verunreinigungen.

(b) Reine anorganische Stabilisatoren.

(1) Allgemeines.

(2) Natriumsulfit.

(3) Natriumsulfid.

(4) Natriumjodid.

(c) Einfluss des Lichtes auf die Stabilität.

(1) Versuche mit Natriumjodid-Lösungen.

(2) Versuche mit Natriumsulfid-Lösungen.

(3) Zusammenfassende Diskussion über den Lichteffect.

B. Selen.

(a) Über die Methodik.

(b) Über die Einflüsse auf die Stabilität und Konzentration der Sole.

(1) Mittels Rühren.

(2) Mittels Schütteln.

(3) Mittels Durchleiten von Luft.

C. Schwefel.

III. Kolloidchemische Untersuchungen.

A. Herstellung der Vorrats-Sole und Bestimmung ihrer Konzentrationen.

(a) Quecksilber-Sol.

(b) Selen-Sol.

(c) Schwefel-Sol.

B. Mikro- und ultramikroskopische Untersuchung.

(a) Quecksilber-Sol.

- (b) Selen-Sol.
- (c) Schwefel-Sol.
- C. Die Viskosität der Sole.
- D. Die Oberflächenspannung der Sole.
- E. Die elektrophoretische Eigenschaften der Sole.
- F. Die Koagulationsversuche.
 - (a) Elektrolytkoagulation von Quecksilver-Sol.
 - (b) Elektrolytkoagulation von Selen-Sol.
 - (c) Elektrolytkoagulation von Schwefel-Sol.

Schlusswort.

Zusammenfassung.

Einleitung.

Auf die Kolloiddispersion einer Substanz, die durch die Kondensation des Dampfes dieser Substanz im Innern des Dispersionsmittels geschieht, ist schon seit 1906 von P. P. von Weimarn⁽¹⁾ hingewiesen worden, als ein besonders interessanter Fall der Kolloidsynthese sowie von theoretischer als auch von experimenteller Seite.

Wegen der technologischen Schwierigkeiten wurde diese Methode experimentell lange nicht erreicht. Im Jahre 1925 hat A. Gutbier⁽²⁾ das erste Mal eine Möglichkeit dieser Methode zur Kolloidsynthese gezeigt, indem er den Dampf dispergierender Substanz im Innern des Dispersionsmittels durchleitet und kolloiddisperse Phase kondensieren lässt. Da er aber nur den Dampf von 1 Atm.-Druck angewendet hat, war der Mechanismus beim Moment der Dampfkondensation noch weit entfernt von der theoretisch verlangten idealen Bedingung, auf die ich später noch näher eingehen werde.

Durch Hineinexplodierenlassen des hochoverhitzten, hochgespannten Dampfes einer dispergierenden Substanzen von einer geschlossenen Röhre in das Innere des Dispersionsmittels konnte ich zum ersten Mal fast die theoretisch verlangte ideal-ähnliche Dampfdispersion verwirklichen. Die so hergestellte Sole war viel feiner dispergiert und beständiger und wies vom kolloidchemischen Standpunkt aus weit interessantere Eigenschaften auf.

Im folgenden gebe ich eine ausführliche Darstellung dieser neuen Methode der Kolloidsynthese sowie der kolloidchemischen Untersuchungen an den so hergestellten dispersen Systemen.

(1) P. P. von Weimarn, „Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes“, 471, Dresden und Leipzig (1923).

(2) A. Gutbier, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **152** (1926), 163; **155** (1926), 199; **158** (1926), 99.

Theoretischer Teil.

Nach der Theorie "Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes", die, wie wohlbekannt, von P. P. von Weimarn theoretisch sowie experimentell entwickelt worden ist, ist es jetzt für uns eine Selbstverständlichkeit, dass ein Kolloid nicht eine spezielle Gruppe der Substanz ist, sondern ein allgemeiner Zustand aller Substanzen, den man durch geeignete Bedingungen immer erreichen kann.

Einige wichtige Gleichungen dieser Theorie, die meine neue Methode der Kolloidsynthese betreffen, wurden hier wiedergegeben.

Die Teilchengröße G der dispersen Phase eines dispersen Systems wurde von v. Weimarn wie folgt ausgedrückt:

$$G = f\{(Q-L)/L, v, t\}^{(3)},$$

wobei G : Teilchengröße; Q : Konzentration vor dem Erscheinen des Teilchens; L : Löslichkeit; v : Volum des Systems; $(Q-L)/L$: relative Übersättigung; t : Temperatur, darstellt.

Daraus, bei konstanter Temperatur und Volumen, reduzierte er die Gleichung: $G \cdot (Q-L)/L = K$, d.h. es gibt eine hyperbole Beziehung zwischen Teilchengröße und der relativen Übersättigung, die er für verschiedenartigste Fälle experimentell bestätigt hatte. Von dieser Gleichung kann man also konstatieren, dass man G willkürlich ändern kann, je nach der Wahl der Werte der Übersättigung $(Q-L)/L$; wodurch mit anderen Worten "Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes" ausgedrückt werden kann. Die so ausgeschiedenen Teilchen bleiben selbstverständlich nicht immer in anfänglichen Dimensionen, sondern mit der Zeit wachsen sie weiter oder verschwinden sie wieder, je nach den äusseren Bedingungen. Die Geschwindigkeit des Wachstum disperser Phase wurde von v. Weimarn nach zwei Stufen geteilt; unter der ersten versteht man die Wachstumsgeschwindigkeit der molekularen Keime bis zur ultramikroskopischen bzw. kolloiden Dimension, und die zweite ist die Geschwindigkeit weiteren Wachstum der Kolloiddimension. Die Geschwindigkeit der ersten Stufe (W) wird nach v. Weimarn definiert:

$$W = K \cdot \frac{\text{Kristallisations(Kondensations)druck}}{\text{Kristallisations(Kondensations)widerstand}}^{(3)}$$

(3) P. P. v. Weimarn, „Theory of colloid state of matter“ [J. Alexander, „Colloid Chemistry“, Bd. I. S. 28, (New York, 1926)].

Er hat weiter abgeleitet die Gleichung $W = k \cdot \frac{(Q-L)}{L}$ d.h. die Geschwindigkeit (W) ist der relativen Übersättigung $[(Q-L)/L]$ proportional, unter Annahme, dass der Kristallisationsdruck der Konzentration vor dem Ausscheiden des Teilchens (Q) proportional ist und der Kristallisationswiderstand der Löslichkeit (L) proportional ist. Die Geschwindigkeit der zweiten Stufe ist die Kristallisationsgeschwindigkeit in gewöhnlichem Sinne und nach Noyes und Whitney⁽⁴⁾ folgendermassen abgeleitet:

$$V = \frac{D}{\delta} \cdot O \cdot (C-L), \quad (1)$$

wobei D : Diffusionskonstante; O : Kristalloberfläche; δ : Länge diffuser Schicht; C : Konzentration in der Nähe der Kriställchen. (In unserem Fall gleich Q); L : Löslichkeit, bedeutet.

Also die Kriställchen haben die Neigung proportional $(Q-L)$ zu wachsen. Daraus ergibt sich, dass man, um ein disperses System beständig zu halten, Bedingungen auswählen muss, diese Geschwindigkeit (V) möglichst hemmen.

Noch ein Faktor, der das Entstehen und die Stabilität kolloiddisperser Systeme bedingt, ist die Dispersität einzelner Teilchen. Wie bekannt, findet die Erhöhung des Dampfdruckes bzw. der Löslichkeit im System mit kleinen Teilchen statt, die durch folgende Gleichung angegeben wird:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{L_2}{L_1} = \frac{2\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)^{(5)}, \quad (2)$$

wobei L_1, L_2 : Der Dampfdruck bzw. die Löslichkeit der Teilchen r_1, r_2 ; r_1, r_2 : Teilchenradius; ρ : spezifisches Gewicht der Teilchen; σ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit; M : Molargewicht der Teilchen als Dampf; R : Gaskonstant; T : Temperatur, bedeutet.

Wenn man in erster Näherung $\ln \frac{L_2}{L_1} = \frac{L_2-L_1}{L_1}$ setzt, erhält man aus (1) und (2)

$$V = \frac{D}{\delta} \cdot O \cdot \frac{2\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) L_1 \frac{M}{RT}, \quad (3)$$

oder

$$V = \kappa \cdot D \cdot \frac{\sigma L_1}{T} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right); \quad \kappa = \text{Konst.}$$

Also wird V umso kleiner je kleiner L_1 ist und V wird gleich 0 wenn $r_1 = r_2$ ist. Darunter versteht man, als den Stabilitätsbedingungen eines dispersen

(4) *Z. physik. Chem.*, **23** (1897), 698.

(5) H. Freundlich, „Kapillarchemie“, Bd. I, 54; Bd. II, 100, Leipzig (1930).

Systems, erstens, eine möglichst kleine Löslichkeit dispergierender Substanz, zweitens, die Monodispersität disperser Phase. Es entspricht auch der Tatsache, dass von gewöhnlichen kolloiden Lösungen wie z.B. von Metallen, Metalloxyden, Metallsulfiden u.s.w., disperse Substanzen in gewöhnlichem Sinne fast ganz und gar unlöslich sind; wie schwer ist auch eine Kolloidlösung mit der Stabilität von einigen Jahren herzustellen, da es kaum möglich ist, die absolute Monodispersität experimentell zu verwirklichen bei kolloider Dimension. Hier kommt in der Kolloidchemie eine dritte Substanz in Frage, nämlich der Stabilisator, welcher in erster Linie die Geschwindigkeit des Kristallwachstums hemmt und die Teilchen durch elektrokinetisches Gleichgewicht suspendieren lässt, ganz gleichgültig, ob es im Sinne von Weimarnschem dispersoidem Parasitismus oder Symbiose⁽⁶⁾ oder im Sinne von Freundlich-Paulischen⁽⁷⁾ stabilisierenden Hüllen von Ionen oder Ionenkomplexen.

Aus oben ausgeführten Erörterungen können wir zusammenfassend die drei folgenden Faktoren nennen, die hauptsächlich in wichtigster Abhängigkeit stehen von den Bedingungen der Kolloidsynthese und von der Stabilität entstandener disperser Systeme:

(1) Kristallisationsgeschwindigkeit von molekulardisperssem System bis zum kolloiddisperssem Gebiet, nämlich die Geschwindigkeit W .

(2) Kristallisationsgeschwindigkeit vom kolloiddispersen Gebiet bis zur grobdispersen Dimension, nämlich die Geschwindigkeit V .

(3) Dispersität einzelner Teilchen, d.h. Feststellung, ob die disperse Phase monodispers oder polydispers ist.

Durch den Vergleich dieser Faktoren mit vorhergehender theoretischer Erörterung, merkt man sofort, dass die Übersättigung $(Q-L)$ bzw. die relative Übersättigung $(Q-L)/L$ ⁽⁸⁾ bei diesen Faktoren die wichtigste Rolle spielt.

Also, um ein stabiles kolloiddisperses System zu erhalten, ist zuerst möglichst grosse W , d.h. grosse $(Q-L)/L$ nötig, und weiterhin, wenn die disperse Phase bis zur Kolloiddimension gewachsen ist, ist ein plötzliches Sinken des weiteren Kristallwachstums, d.h., möglichst kleine V erforderlich; ausserdem muss dazu eine solche Bedingung ausgewählt werden, die die disperse Phase möglichst monodispers ausscheidet. Alle bisherigen Methoden der Kolloidsynthese könnte man auf diesen Punkt reduzieren. Die von v. Weimarn gefundene Methode, wie z.B. die Kolloidsynthese durch Wechseln des Lösungsmittels⁽⁹⁾, oder die durch mechanisches

(6) P. P. von Weimarn, *Kolloid-Z.*, **4** (1909), 127; **37** (1925), 151; *Kolloid-Beihfte*, **1** (1910), 105; „Kristalloides u. kolloides Lösen u. Niederschlagen“, Bd. II, 541-638, Kyoto (1921).

(7) H. Freundlich, „Kapillarchemie“, Bd. II, 89 (1932).

(8) P. P. von Weimarn, *Kolloid-Beihfte*, **1** (1910), 331; E. Heymann, *Kolloid-Z.*, **48** (1929), 195.

(9) „Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes“, S. 202; *Kolloid-Z.*, **8** (1911), 216.

Zerreiben⁽¹⁰⁾ fassen auf diesem Prinzip. Meine neue Methode der Kolloidsynthese durch Dampfexplosion, die bereits von v. Weimarn theoretisch besonders interessant festgelegt wurde⁽¹¹⁾, experimentell aber, der technischen Schwierigkeit wegen, bis jetzt noch nicht vollkommen ausgeführt worden war, kommt noch hier dazu.

A. Gutbier⁽¹²⁾ war der Erste, der diese Meinung von v. Weimarn zu verwirklichen versuchte. Da er aber einen offenen Apparat angewendet hatte, war, beim Moment des Kontaktes von Dampf mit Dispersionsmittel, dieser Dampf schon ziemlich abgekühlt und lag in der Nähe des Kondensationspunktes. Daraus kann man ersehen, dass dieser Versuch weit entfernt von der theoretisch verlangten Bedingung war. Dagegen habe ich einen geschlossenen Apparat benutzt, aus dem der hochoverhitzte Dampf mit einem Dampfdruck von wenigstens einigen Atmosphären explosionsartig in das Dispersionsmittel hineinstürzte und mit demselben augenblicklich in Kontakt kam, und zwar mit sehr grossem Wert der relativen Übersättigung $(Q-L)/L$. Daraus kann man auf viele ideal-ähnliche Fälle schliessen, sowie viele interessante Resultate erwarten, die auch wirklich eingetroffen sind, wie in folgenden Kapiteln ausführlich berichtet wurde.

Experimenteller Teil.

I. Allgemeines. A. Wahl und Reinheitsgrad der Versuchsmateriale.

Die dispergierende Substanz habe ich vorläufig nur auf Quecksilber, Schwefel und Selen beschränkt, wie A. Gutbier, da sie unter hoher Temperatur und Druck verhältnismässig beständig sind. Ihre sehr kleine Löslichkeit im Wasser erfüllt auch die theoretisch nötige Bedingung.

Als Dispersionsmittel wurde destilliertes Wasser benutzt. Der Reinheitsgrad dieser Versuchsmateriale ist folgender:

Quecksilber⁽¹³⁾: Geliefert von der Firma Tyôsyôkô (Osaka, Japan); es ist speziell gereinigt durch monatelanges Behandeln mit Salpetersäure, Wasser und Vakuum-Destillation, zum Gebrauch wissenschaftlicher Quarzlampen. Nach chemischer Analyse konnte man gar keine Verunreinigung nachweisen. Spektroskopisch⁽¹⁴⁾ wurde eine winzigste Spur von Pb nachgewiesen, wobei aber nicht ganz klar ist, ob es sich um die Verunreinigung von Quecksilber handelt, oder ob sie während der Spektroskopie hineingekommen ist. Ausser Blei wurde die gewöhnliche hartnäckige Verunreinigung wie z. B. Cd oder Zn nicht nachgewiesen. Schwefel: Sublimiertes Präparat nach J.A.B. Selen: E. Merck, schwarz, in Stangen. Destilliertes Wasser: Durch Luftstrom, frei von CO_2 , NH_3 , zweimal destilliertes Leitfähigkeitswasser nach Bourdillon.

(10) „Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes“, S. 268; S. Utzino, *Japan. J. Chem.*, **2** (1923), 21; *Kolloid-Z.*, **32** (1923), 149.

(11) *Kolloid-Z.*, **66** (1933), 4; Fussnote (13), (14).

(12) A. Gutbier, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **152** (1926), 163; **155** (1926), 199; **158** (1926), 99.

(13) N. Sata, *Kolloid-Z.*, **71** (1935), 49.

(14) Spektroskopie wurde ausgeführt von Herrn Prof. Asada, Physikal. Inst. d. Osaka Univers., für dessen Liebenswürdigkeit ich an dieser Stelle herzlich danken möchte.

B. Methodik und Apparate. Das Hauptprinzip der Methodik liegt darin, dass die Kolloiddispersion einer Substanz durch Explodieren überhitzter, hochgespannter Dämpfe oder Flüssigkeiten, die auch im Moment der Explosion sofort verdampfen, vor sich geht, sodass man im Moment der Explosion einen enorm grossen Wert der Übersättigung erwarten kann, den man sonst auf keine Weise erreichen könnte. Bei der experimentellen Ausführung kann man sich die Methodik bzw. die Apparate in den verschiedenartigsten Fällen denken, je nach der Natur der dispergierenden Substanzen sowie der Dispersionsmittel. Ganz übersichtliche, grundlegende Variationen der Ausführung sind schematisch in Abb. 1 wiedergegeben. Ausser oben

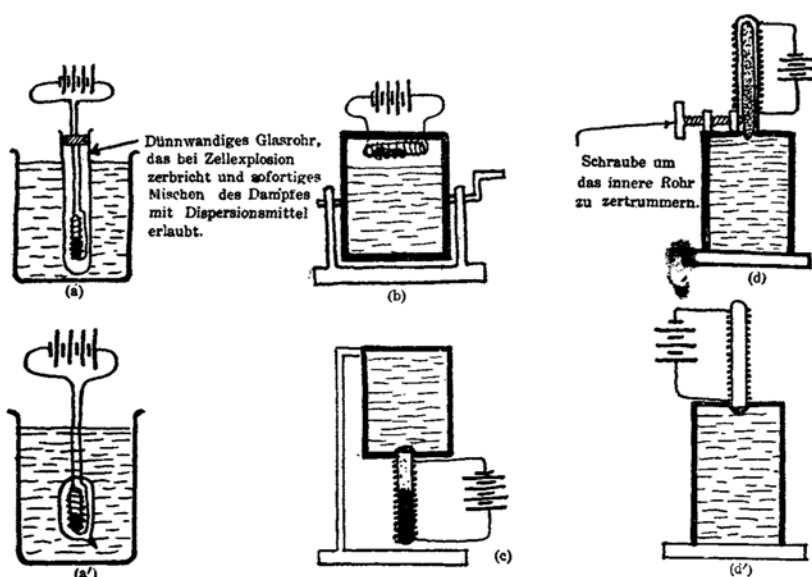


Abb. 1.

gezeigten Fällen wurden noch andere neue Möglichkeiten ausführlich untersucht.

(a) Nach nebenstehendem Apparat, aus Abb. 2 ersichtlich, habe ich mit Hg ein undurchsichtiges, graues, disperses System erhalten. Die Stabilität hängt nur von dem Vorhandensein der stabilisierenden Substanzen ab, wie nachher noch eingehend erwähnt wird. Mit S und Se ist die Kolloidsynthese mit diesem Apparat sehr schwer. Die Hauptursache liegt darin, dass der Temperaturkoeffizient ihres Dampfdruckes viel weniger als Hg ist. Deshalb muss man S auf beinahe 1000°C. erhitzen und Se auf noch höhere Temperatur bringen, um genü-

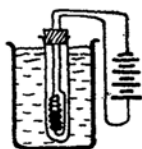


Abb. 2.

genden Dampfdruck zu erhalten, die innere und äussere Zelle und das Schutzrohr zu brechen. Erfahrungsgemäss ist jedenfalls 1 Atm. oder mehr zu einer solchen Explosion nötig, wenn man die Zelle und das Rohr aus dünnstem Glas herstellen würde. Da aber bei dieser Temperatur kein Glas druckfest ist, kann man dazu nur Quarz benutzen, trotzdem es damit noch schwerer ist, Zellen mit gleichmässigen Wänden herzustellen. Wenn die Zellwand nicht gleichmässig ist, bricht sie an dem schwächsten Teil bei verhältnismässig niedrigem Dampfdruck, und der Dampf stürzt heraus, ohne die Kraft zu haben, die äussere Zelle zu brechen und weiter in das Dispersionsmittel zu dispergieren.

In Wirklichkeit konnte ich durch Anwendung der Quarzzelle mit S nur unstabile grobe Suspension erhalten, und bei Se ist es überhaupt nicht zur richtigen Explosion bis zum Aussenrohr gekommen. Es wurde das Quarz auch lokal über 1000°C. an den Kontaktstellen mit Heizungsdraht erhitzt (natürlich nur Pt- oder Wo- oder Ta-Draht brauchbar), wobei es an den Stellen, die mit Heizungsdraht in Berührung kamen, weich wurde; und hier findet schon ein Aufblasen und Auspusten des Zellinhaltes statt, wie es z.B. beim Kuchenbacken der Fall ist.

(b) Umkehr-Apparat (Schüttel-Apparat). Dieses Prinzip habe ich (nach Abb. 3) nicht nur durch einfaches Umdrehen, sondern gleichzeitig auch durch

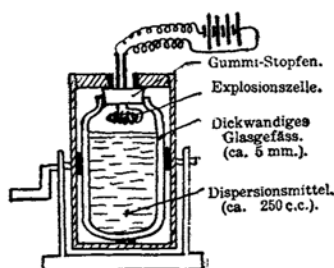


Abb. 3.

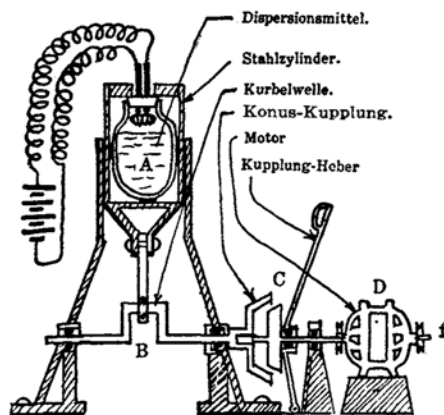


Abb. 4.

starkes Schütteln verwirklicht. Der Apparat ist nämlich mittels einer Kurbelwelle durch eine Kupplung mit einem Motor verbunden, und durch Einschalten der Kupplung wird er stark geschüttelt. Der Apparat ist schematisch aus Abb. 4 ersichtlich. In einem Stahlzylinder befindet sich ein dickwandiges (5 mm. stark) Glasgefäss A mit Zelle und Dispersionsmittel. Der

Zylinder wurde durch eine Kurbelwelle B mit dem Motor D verbunden, zwischen denen sich eine Konuskupplung C befindet, wodurch man Gefäß A mit Motor D schütteln und isolieren kann. Zuerst schaltet man die Heizung ein, und wenn der Zellinhalt genügend Dampfdruck erhalten hat, 'schaltet' man die Kupplung ein, wodurch das Gefäß A plötzlich stark geschüttelt wird. Natürlich zerbricht die Zelle im ersten Moment durch Berühren mit dem kalten Dispersionsmittel, und hochohitzter Dampf mischt sich explosionsartig mit demselben. Der Vorteil dieses Apparates liegt darin, dass man die Temperatur bei der Explosion einigermaßen kontrollieren kann, wenn man mit bekannter Elektrizitätsmenge arbeitet, und dass man auch durch plötzliches starkes Mischen die Erhöhung der relativen Übersättigung beschleunigen kann. Mit dieser Apparatur, wie Abb. 4 zeigt, erhält man mit Hg immer schöne Resultate. Bei den Versuchen mit dem Apparat waren die Explosionen manchmal so stark, dass die 5 mm. dicke Glasflasche zerbrochen wurde. Trotzdem ist das erhaltene Sol nicht so stabil. Diese Tatsache wird durch den Mangel am Stabilisator erklärt, auf den ich später noch zurückkommen werde. Die Ursache der starken Explosion bei Hg liegt nicht am Apparat selbst, sondern an Hg, welches schon bei 500°C. 8 Atm. Dampfdruck erzeugt, und dessen Temperaturkoeffizient enorm gross ist⁽¹⁵⁾. Mit S konnte ich in manchen Fällen die schöne, bläuliche kolloide Lösung erhalten, die eine sehr kurze Lebensdauer hat, und zwar konnte man sehr gut den Koagulationsübergang beobachten (worüber an anderer Stelle oft berichtet wurde⁽¹⁶⁾), der aus Tabelle 1 ersichtlich ist:

Tabelle 1.

Gleich nach der Explosion	Die Flüssigkeit ist ganz klar, auf ihrer Oberfläche schwimmen die groben S-Flocken.
Nach 5 Minuten	Die Flüssigkeit wird schön bläulich-opaleszierend.
Nach 5-10 Minuten	Die Flüssigkeit ändert sich von bläulich-opaleszierend zu bläulich-weisstrübe opaleszierend mit zunehmender weisser Trübung.
Nach 10 Minuten	Die Flüssigkeit fängt an, weisstrübe zu koagulieren.
Nach 1 Tag	Die Flüssigkeit ist ganz klar, vollständig koaguliert.

Bei Se wurde zuerst mit Glaszelle untersucht, und zwar erhitzt man sie vorsichtig bis zu dem Moment, wo das Glas anfängt aufzublasen, und schaltet dabei die Kupplung ein. Die erhitzte Glaszelle zerbricht dabei explosionsartig,

(15) „Landolt-Börnstein Tabellen,“ 5. Aufl., II, S. 1334.

(16) R. Auerbach, *Kolloid-Z.*, **27** (1920), 223, u. a.

aber da die Temperatur selbst nicht hoch genug ist, um genügende Dampfspannung von Selen zu erzeugen, ist hier ein Teil von Selen, welcher vielleicht nur in geschmolzenem Zustand vorhanden war, kondensiert und schwimmt als Selenanflug auf der Flüssigkeitsoberfläche. Eine ganz kleine Menge dispergiert als grobdisperse rote Suspension, die sehr schnell absetzt. Mit Quarz- zelle erhält man auch fast dasselbe Resultat wie mit Glas, oder ein noch schlechteres, weil das Glas beim Berühren mit kaltem Dispersionsmittel explosionsartig zerbricht, während das Quarz ohne Schaden bleibt. Das Quarz wurde aufgeblasen, wobei die lokal stark erhitzte Kontaktstelle mit Pt-Draht und das erhaltene disperse System noch verdünnter ist als mit einer Glaszelle, weil das Glas in kleine Stücke springt, und zwar nicht durch den Innendruck von Selen-Dampf, sondern durch den Kontakt mit dem kalten Dispersionsmittel. Jedenfalls wurde der sich in der Zelle befindende Dampf (kann sehr wenig sein) mit dem Dispersionsmittel gemischt, und dieses ergibt ein disperses System. Dagegen scheinen bei der Quarzzelle fast alle Dämpfe in der Zelle wieder zu kondensieren, ohne sich mit dem Dispersionsmittel zu mischen, weil Quarz durch den Kontakt mit kaltem Dispersionsmittel nicht zerbricht. Jedenfalls dürfte diese Einrichtung eine grosse Anwendungsmöglichkeit finden, besonders in der Technik, weil man sie leicht und einfach kontrollieren kann. Nur vorläufig fehlt uns eine geeignete Zellen-Material und Heiz-Quelle, um einen genügenden Dampfdruck zur dispergierenden Substanz zu erzielen.

(c) Methode der Explosion von unten oder von oben. Die Explosion nach dem Prinzip von (c) bzw. (d) (Abb. 1), Einspritzen von oben oder unten, wurde bis jetzt als die beste befunden, und ist auch deren Ausführung am bequemsten.

Es war mir zuerst gelungen mit allen drei Versuchsmaterialien, d. h. mit Quecksilber, Schwefel und Selen, die stabilen dispersen Systeme durch dieses Prinzip zu erhalten und zwar wie aus Abb. 5 schematisch zu ersehen ist. Nach eingehenden, bis jetzt ausgeführten, Untersuchungen wurden noch viele Fehler gefunden und die Apparatur in vielen Punkten verbessert. Anfangs konnte man noch nicht immer reproduzierbare Resultate erhalten, d. h. die erhaltenen Sole waren manchmal stabil und manchmal unstabil. Nachher ist es allmählich aufgeklärt worden, dass der Fehler im Apparat lag, in dem die Explosion von unten geschah. Gewöhnlich fiel bei der Explosion das Quarzrohr wegen des Explosionsrückstosses ab, wobei die Flüssigkeit über Asbestplatte, Nichromdraht und Quarzrohr strömte und sich in die unten befindliche Schale ergoss wie Abb. 5 zeigt. So ist es sehr leicht verständlich, dass die löslichen Substanzen auf oben genannte Weise aus ungereinigten Versuchsmitteln extrahiert, sich in den Solen vermischen, die manchmal als Stabilisator, manchmal

als Koagulator wirken, wodurch nichtreproduzierbare Resultate verursacht werden. Diese Vermutung wurde auch wirklich durch folgenden Versuch, wie in Abb. 6 dargestellt, bestätigt.

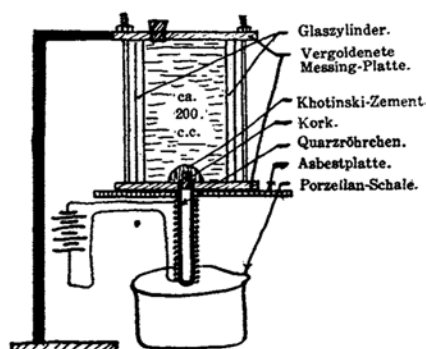


Abb. 5.

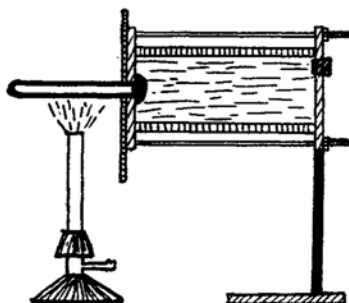


Abb. 6.

Jetzt wird der ganze Apparat um 90° gedreht und horizontal gehalten, damit man nach der Explosion die Flüssigkeit immer rein halten kann. Natürlich fliegt in den meisten Fällen bei der Explosion das Quarzrohr infolge des Gegenstosses wie eine Gewehrkuugel zurück, und die obere Hälfte des Inhaltes fließt heraus.

So sind die Versuche in Wirklichkeit in der Weise ausgeführt, wie aus Abb. 7 ersichtlich ist. Es wurde jetzt als Explosionsrohr ein dickwandiges Quarzrohr mit geschliffenem Quarzstopfen angewendet.

Nach der Explosion wurden die dispersen Systeme durch Wegfliegen des Quarzrohres in zwei Teile geteilt (A und B). Natürlich endet die Dispergation augenblicklich vor dem Aufschwemmen der Flüssigkeit; A ist das disperse System, das ganz rein und ohne Berührung mit dem äusseren Teil im Gefäß bleibt, B ist der Teil, der ausgeströmt ist, wobei durch Berühren der Asbestplatte usw. eine unreine Beimengung möglich ist. Bei diesen beiden Proben wurden Sedimentationsvorgänge beobachtet. Das zusammenfassende Resultat ist folgendes: Wenn die Flüssigkeit keine oder eine nicht geeignete Menge Stabilisator enthält, dann setzt Fraktion A ab, und sedimentiert schon in 1–2 Tagen ganz klar. Dagegen ist bei B die Sedimentation ganz unbestimmt, einmal schnell, einmal langsam, ein anderes Mal sehr stabil, genau wie die Resultate bei den anfänglichen Versuchen, die in Abb. 5 ausgeführt wurden, zeigen, wo sich die Flüssigkeit in der unteren Schale sammelt. Dadurch dürfte die Nichtreproduzierbarkeit der genannten Untersuchung, die durch zufällige Beimengung verursacht ist, konstatiert sein.

Der Apparat wurde, wie Abb. 8 zeigt, noch verbessert, um diese ausströmenden Verluste zu vermeiden. Dazu wurde ein automatischer Schluss angesetzt. Damit bleibt die ganze Flüssigkeit, trotz des Wegfalls des Quarzrohres durch Explosionsstoss, in dem Gefäss.



Abb. 7.

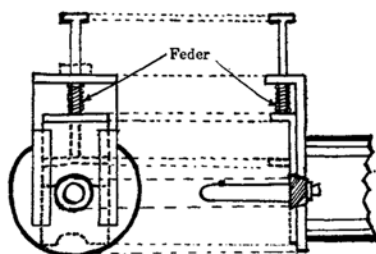


Abb. 8.

Noch eine Verbesserung in der Ausführung ist dadurch erzielt worden, dass man möglichst viele Dämpfe vom Explosionsrohr ohne Verlust in das Gefäss einspritzen kann. Es ist nämlich, besonders beim gefärbten Dampf gebenden System, wie z.B. dem Fall Se, bemerkt worden, dass bei der Explosion fast der grösste Teil des erzeugten Dampfes aus dem Gefäss wegfliet, weil der Gegenstoss durch die Explosion so gross ist, und dass durch die grosse Geschwindigkeit des Zurückfliegens die Dämpfe keine Zeit haben, vor dem Zuschliessen des automatischen Schlusses in die Flüssigkeit hineinzustürzen. Dieses merkt man daran, dass rote Se-Dämpfe bei der Explosion

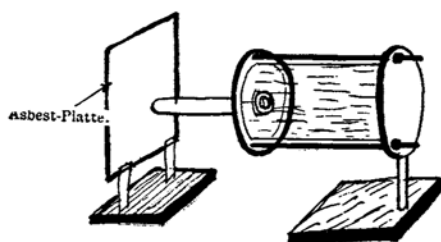


Abb. 9.

aufsteigen. Dieser Fehler wurde dadurch beseitigt, dass man das Explosionsrohr von hinten mit einer Asbestplatte leise stützt, wie auf folgender Abb. 9 gezeigt ist. Dabei merkt man gleich, dass dadurch viel weniger Dämpfe hinaussteigen, als wie dieses ohne Stütze der Fall war, und dass man auch viel konzentrierteres Sol erhalten kann.

C. Über die Stabilität der Sole. Wie schon darauf hingewiesen wurde, hängt die Stabilität der Sole erstens von dem Apparat ab, mit welchem sie hängestellt werden, und zweitens von der Natur der dispergierenden Substanzen und natürlich auch vom Vorhandensein der Stabilisatoren.

Den Zusammenhang der Stabilität mit den Apparaten habe ich in vorhergehendem Kapitel ziemlich genau beschrieben. Ausserdem kann man auch leicht erwarten, dass man durch die Explosion höheren Dampfdrucks ein Sol höherer Stabilität erhält als durch die Explosion niedrigeren Dampfdrucks. Die Stabilität der Sole hängt auch mit der Natur der dispergierenden Substanzen zusammen. Es ist selbstverständlich, dass man mit einer Substanz von niedrigem Siedepunkt leichter einen höheren Dampfdruck erzeugen kann, als mit einer solchen von hohem Siedepunkt. Aus diesem Grunde war es schwer, mit schwerem siedenden Schwefel bzw. Selen ein hoch-disperses Sol zu erhalten, wohingegen wir mit leichtem siedenden Quecksilber fast immer gute Resultate erzielen konnten. Das Verhalten der Stabilisatoren ist durch die Ursache der Nichtreproduzierbarkeit bei unseren vorhergegangenen Versuchen im vorigen Kapitel erklärt worden. Nämlich, in diesem Fall wurden die Sole durch die von unten her stattgefundene Explosion hergestellt und sammelten sich unten in einer Porzellanschale. Dabei kommt die Flüssigkeit selbstverständlich mit Explosionsrohr, Asbestplatte und Korken in Berührung (die vielleicht teilweise verbrannt sind, wobei möglicherweise stabilisierend-wirkende Humusstoffe usw. entstehen können). Bei allen diesen Stoffen kann man nicht garantieren, dass sie chemisch rein sind. Deshalb ist es sehr leicht verständlich, dass sie manchmal stabilisierend-wirkende Substanzen zur Sole zugeben würden und ein anderes Mal koagulierend-wirkende. Dann ist es ohne weiteres möglich, dass die Resultate nicht reproduzierbar sind. Diese Störungen wurden ganz einfach durch den Gebrauch eines horizontalen Apparates mit automatischem Schluss beseitigt, wie schon genau erklärt wurde. Im folgenden Kapitel habe ich mich mit der Untersuchung der Sol-Stabilität im Zusammenhang mit dem Vorhandensein der Stabilisatoren und anderer Verunreinigungen beschäftigt.

(Fortsetzung folgt.)
