

**ÜBER DIE KOLLOIDSYNTHESE DURCH DAMPFEXPLOSIONEN
UND DIE KOLLOIDCHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN
DER DURCH DIESE METHODE HERGESTELLTEN
DISPERSEN SYSTEME.**
(*Fortsetzung und Schluss.**)

Von Naoyasu SATA.

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

III. Kolloidchemische Untersuchungen. Wie bekannt, gibt es verschiedene Möglichkeiten für die Herstellung gleicher Substanzen in kolloiden Lösungen, je nach der Verschiedenheit der Dispergationstechnik und auch dem Vorhandensein verschiedener Stabilisatoren. Daraus kann man schließen, dass diese Sole auch in ihren kolloidchemischen Eigenschaften verschieden voneinander sind.

Ich habe in dieser Abhandlung eine neue Möglichkeit der Kolloidsynthese, nämlich die Kolloid-Dispergation durch Dampfexplosion untersucht und in ihr die erfolgreichste Herstellungsmethode der Kolloidsysteme gefunden. Weiterhin habe ich festgestellt, dass sich die gewonnenen Sole ziemlich konzentriert und sehr stabil unter Anwendung geeigneter Stabilisatoren halten. Es ist selbstverständlich notwendig und auch sehr interessant, die Sole, auf ihre kolloid-chemischen Eigenschaften hin, noch weiter zu untersuchen. Dieses Thema habe ich in den folgenden Kapiteln behandelt.

A. Herstellung der Vorrats-Sole und Bestimmung ihrer Konzentrationen. Geeignete Konzentrationen von Stabilisatoren, die die höchste Stabilität ergeben, habe ich bereits untersucht und festgestellt. Zu weiteren Untersuchungen stellte ich zuerst aus einem Dispersionsmittel mit einer Stabilisator-Konzentration von höchster Stabilität, 1 Liter Vorrats-Sole her. Nachdem ich sie einige Monate stehen gelassen und das Sol ziemlich homogen stabilisiert hatte, habe ich die Konzentration gemessen und weitere Versuche angestellt.

(a) **Quecksilber-Sol.** Nach oben ausgeführtem Versuch ist bei Quecksilbersolen festgestellt worden, dass deren Stabilitäts-Maximum bei den Konzentrationen von 0.0001 mol für Natriumjodid und zwischen 0.001 mol und 0.01 mol für Natriumsulfid zu erkennen ist. Also habe ich die Vorrats-Sole mit diesen Stabilisator-Konzentrationen hergestellt und in Flaschen von

* Fortsetzung aus S. 503 dieses Bandes.

ca. 10 cm. Durchmesser mit geschliffenen Stöpseln im Dunkeln stehen lassen. Der Vorgang des Absetzens bis das Sol homogen und stabil wurde, was etwa 3 Monate gedauert hat, ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5.

Sol-Nr.	Hg-4	Hg-3	Hg-2
Stabilisator-Konzentration	Natriumjodid	Natriumsulfid	
	0.0001 mol/l.	0.001 mol/l.	0.01 mol/l.
Gleich nach Explosion	Grau undurchsichtig.	Grau-schwarz undurchsichtig	Grau-bläulich undurchsichtig.
Nach 3 Tagen (15. März)	2/3 von oben gelblich-braun, halbdurchsichtig. Unten undurchsichtig.	12 mm. von oben bläulich durchsichtig. Durchsichtsfarbe rot. Unten undurchsichtig.	Homogen bläulich-grau, undurchsichtig.
Nach 8 Tagen (20. März)	Homogen gelblich grau durchsichtig. Durchsichtsfarbe orange-rot.	Setzt der undurchsichtige Teil mehr ab. Die Farbtöne sind dieselben.	Homogen halbdurchsichtig. Durchsichtsfarbe rot.
Nach 18 Tagen (30. März)	Keine Änderung.	1/4 von oben bräunlich-grau, halbdurchsichtig. Durchsichtsfarbe orange-gelb.	Setzt etwas mehr ab, Durchsichtsfarbe orange-gelb.
Nach 38 Tagen (20. April)	Halbdurchsichtig mit bläulicher Opaleszenz. Durchsichtsfarbe gelb.	Ganze Flüssigkeit homogen. Die Farbtöne wie oben.	Wie Hg-3, aber viel konzentrierter.
Nach 1.5 Monaten (1. Juni)	Mehr bläulich durchsichtig mit schöner Opaleszenz.	Schön gelblich-grün, Durchsichtsfarbe gelblich-orange.	Bräunlich-gelb halbdurchsichtig. Durchsichtsfarbe gelb.
Nach 6 Monaten (16. Nov.)	Aufsichtsfarbe weisslich blau mit Opaleszenz. Durchsichtsfarbe gelb.	Aufsichtsfarbe bräunlich grau. Durchsichtsfarbe gelb.	Aufsichtsfarbe bläulich-grau. Durchsichtsfarbe rötlich braun.

N.B. Hier muss man beachten, dass die Stabilität durch die Hochsommertemperatur von 30°C. kaum beeinflusst worden war. Es ist auch zu bemerken, dass die Farbintensität nach dem Sommer wieder zunehmende Neigung aufweist, die einmal durch die Sommerhitze abgenommen hatte.

Die Konzentrationen der Sole sind nach dem Stabilisieren der Sole, welches durch Stehenlassen von etwa 2 Monaten erreicht wurde, bestimmt worden. Also genau am 61. Tag nach der Explosion wurden von jeder Sole ca. 50 c.c. abpipettiert und durch doppelten Filter von Schleicher und Schüll (Nr. 602 extrahart) filtriert und 10 c.c. der Filtrate in den Quarziegel genommen. Da Quecksilber flüchtig ist, wurde das Eindampfen in einem Schwefelsäure-Exik-

kator mit verminderter Druck bei Zimmertemperatur ausgeführt (dazu wurde die Schwefelsäure von E. Merck „Zur Analyse“ verwendet). Die flüssige Masse verschwand nach etwa 3 bis 4 Tagen, und das Gewicht wurde nach 5-7 Tagen konstant. Von dem Gewicht fester Substanzen wurde das Gewicht der Stabilisator abgerechnet und die Sol-Konzentrationen, festgestellt (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Stabilisator	Hg-4	Hg-3	Hg-2
	Natriumsulfid		
Mol im Liter	0.0001	0.001	0.01
Totalmenge (g.)	9.9775	9.9797	9.9694
Quecksilber (g.)	0.00145	0.00292	0.0096
Konzentration (%)	0.0145	0.0292	0.096

Also liegen die Konzentrationen zwischen 0.015-0.1%, je nach dem Stabilisator und seinen Konzentrationen. A. Gutbier⁽⁵⁷⁾ teilte mit, dass er die Konzentration um 2.5% erhöhen konnte. Aber diese Konzentration wurde an frischem Sol bestimmt, und ausserdem war es nur ein für 1 oder 2 Wochen stabiles Präparat, welches man mit meinem jahrelang stabilen Sol nicht direkt vergleichen kann.

(b) **Selen-Sol.** Das Selen-Vorratssol wurde nach der oben erwähnten Weise, wie folgt, hergestellt. Etwa 900 c.c. disperse Systeme wurden durch je 4 malige Explosionen vorbereitet. Die ganze Masse, die Flüssigkeit und die Selen-Flocken wurden, wie erwähnt, solange geschüttelt, bis die Trübung konstant blieb, was etwa 6-9 Stunden dauerte. Nach 1 monatigem Stehenlassen wurden von dem stabilisierten Teil vorsichtig ca. 500 c.c. abpipettiert und zu weiteren Untersuchungen verwendet. Dieses schwach getrübte, rot-bräunliche, in Aufsicht und Durchsicht schön orangefarbige Sol blieb für ein Jahr mit nur sehr wenigem Sediment am Boden ohne Veränderung. Die Konzentration betrug nach 1 Monat 0.006%. Da ich jetzt das Sol nicht filtrierte, aber einen Monat lang stehen gelassen habe, scheint dieser Wert ein Maximum für das durch diese Methode hergestellte Sol zu sein.

(c) **Schwefel-Sol.** Weil man mit Schwefel keine stabilen Vorrats-Sole herstellen kann, muss man mit frisch hergestellten Solen während ihrer

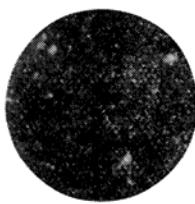
(57) *Z. anorg. allgem. Chem.*, **158** (1926), 99.

Lebensdauer von 5-10 Tagen arbeiten. Trotzdem habe ich die Konzentrationen solcher Sole gemessen. Also gleich nach 5 Explosionen und nach dem Absetzenlassen von gröberen Teilchen für 10 Minuten, erhielt man die Konzentration von 0.094%, und dasselbe Sol, sofort filtriert, betrug 0.0098%. Letzteres hat etwa 10 mal weniger Wert ergeben als das Erstere, obwohl das Aussehen beider Sole, d.h. Trübung, Farbton usw., nicht sehr verschieden waren. Diese Tatsache möchte ich auf die Polydispersität des Sols zurückführen. Nämlich zuerst strömten Teilchen bis zu Maschengröße durch den Filter, da aber die Teilchen polydispers waren, wurde der Filter immer mehr verstopft, sodass endlich die Maschen kleiner wurden, und das anfangs sehr trübe und schnell tropfende Filtrat mit der Zeit immer klarer wurde und endlich ein fast ganz klares, sehr langsam tropfendes Filtrat ergab.

B. Mikro- und ultramikroskopische Untersuchung. Von den kolloid-chemischen Untersuchungen an diesen Solen wurden zuerst mikro- und ultramikroskopische Versuche ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde das Zeiss-Mikroskop mit Kombinationen von Okularen (K. 12/15 x; Kompens-Okular 6) und Objektiven (Apochromat 2 mm.; 8 mm., n.A. = 0.65"; 16 mm., n.A. = 0.30") und Zeiss'schem Wechselkondensor nach Siedentopf verwendet.

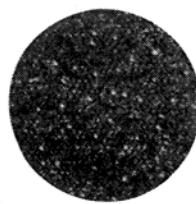
Als Küvette habe ich die „Leitz'sche Kammer für Dunkelfeldbeobachtung und Ultramikroskopie“ benutzt. Zur Aufnahme wurde die Leitz'sche Mikro-Aufsatzkamera „Makam“ angewendet.

(a) Quecksilber-Sol. Die vorher erwähnten, stabilen Quecksilber-Sole (Hg-2, Hg-3, Hg-4) zeigten 9 Monate nach der Herstellung unter dem Ultramikroskop sehr viele Teilchen, die eine blass-grüne oder genauer grünlich-weiße Farbe hatten, in lebhafter Brown'scher Bewegung, wie auf Abb. 31, 32 und 33 zu sehen ist.



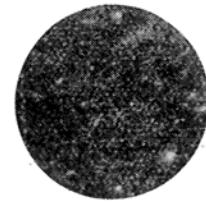
Hg-2

Abb. 31.



Hg-3

Abb. 32.



Hg-4

Abb. 33.

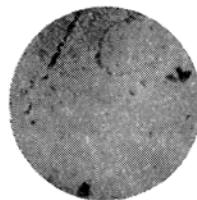
Die Teilchen waren in frisch hergestellten dispersen Systemen in allen Fällen stark polydispers. Auf den Abbildungen sehen die Konzentrationen umgekehrt aus, nämlich Hg-4 ist am konzentriertesten und Hg-2 am ver-

dünntesten. In Wirklichkeit waren zwischen den photographierten Teilchen noch volle, feinere Teilchen zu erkennen, nur sind sie nicht abgebildet worden, da sie zu klein waren. Hg-4 dagegen enthielt hauptsächlich gröbere Teilchen, die fast alle auf den Aufnahmen abgebildet wurden. Daraus kann man schliessen, dass die Dispersität in Natriumsulfid-Lösungen (Hg-2, Hg-3) viel grösser ist als in Natriumjodid-Lösungen (Hg-4). Man merkte auch noch, dass sie ziemlich monodispers geworden waren, nachdem man sie einige Monate hatte stehen lassen.

Nun wäre noch etwas über das Verhalten des Koagulums zu bemerken. Das Koagulum des Hg-Sols von den vorläufigen Versuchen, die ich wie Abb. 5 ausgeführt habe, besteht aus massiven metallischen Hg-Teilchen verschiedener Grösse und aus Hg-Flocken, welche aus winzigen Hg-Tröpfchen zusammengesetzt sind. Besonders interessant ist eine solche Flocke, die nicht zu stark gealtert ist, da sich die ultramikroskopischen Hg-Tröpfchen darin in deutlicher Brown'scher Bewegung befinden. Die Hg-Niederschläge, welche aus solchen Flocken bestehen, kann man durch Schütteln mit Wasser zu dispersen Lösungen dispergieren, die in der Durchsicht bläulich-gelb sind; solche sekundäre, disperse Systeme sind jedoch unstabil. Aber das Koagulum aus Na_2S bzw. NaI mit stabilisierten dispersen Systemen sieht ganz anders aus. Es ist besonders zu bemerken, dass darin fast gar keine Hg-Tröpfchen mikro- bzw. ultramikroskopischer Grösse zu erkennen sind wie im vorhergehenden Fall, sondern das Koagulum besteht aus undurchsichtiger, grauer, sandiger Masse, bei der keine Kristallform zu unterscheiden ist. Wenn man diese Masse durch Drücken mit dem Deckglas zerreibt, wird sie zu ultramikroskopischen Teilchen aufgelöst, die sofort lebhafte Brown'sche Bewegung anfangen. Daraus muss man konstatieren, dass das Koagulum in diesem Fall ein Aggregat ultramikroskopischer Teilchen ist. Hier darf man nicht den gründlichen Unterschied bei dem Koagulum der dispersen Systeme mit und ohne Vorhandensein des Stabilisators übersehen. In dem vorläufigen Versuch habe ich keine besonderen Stabilisatoren benutzt, woraus man schliessen könnte, dass das Koagulum hauptsächlich aus metallischen Quecksilbertropfen verschiedener Grösse bestanden hat. Dagegen sieht man, in dem Versuch mit dem Stabilisator, im Koagulum keine Quecksilbertropfen, sondern nur Aggregate sehr feiner Teilchen, die man wieder dispergieren kann. Diese Tatsache stimmt mit der Vermutung überein, dass das fein dispergierte Quecksilber beim Vorhandensein von Stabilisatoren, sofort mit chemischen Verbindungen bedeckt wurde, die zwischen ihnen durch Oberflächenreaktion entstanden sind. Man kann diese Erscheinung leicht erklären, wenn man bedenkt, dass dieses Häutchen die Teilchen stört, sich zu Tropfen zu vereinigen.

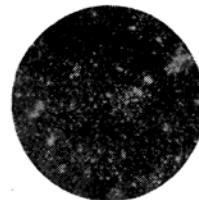
Soweit über das allgemeine Verhalten der drei von mir hergestellten Sole, sonstige mikrostrukturelle Unterschiede zwischen ihnen, ausser dem Unterschied in bezug auf ihre Konzentration, konnte ich nicht bemerken.

(b) **Selen-Sol.** Die ultramikroskopische Untersuchung hat gezeigt, dass dieses Sol auch stark polydispers ist. Die überwiegende Zahl der ultramikroskopischen Teilchen hat eine grünliche Farbe, diese Teilchen sind von kleinsten Dimensionen und befinden sich in lebhafter Brown'scher Bewegung. Andere Teilchen haben eine orange Farbe, und nur wenige Teilchen sehen rot aus. Die rötlichen Teilchen haben die grössten Dimensionen und zeigen weniger lebhafte Brown'sche Bewegung als die grünlichen. Die orangefarbenen Teilchen haben mittlere Dimensionen, zwischen grünlich und rötlich. Hier möchte ich darauf aufmerksam machen, dass sie in ihrer Brown'schen Bewegung im Gegensatz zu den Quecksilbersol-Teilchen, die ziemlich gleichmässig glänzten, unregelmässig schillernd glänzten. Daraus könnte man vielleicht vermuten, dass die Teilchen entweder stäbchenförmig oder plättchenförmig sind, wenigstens keine Kugelform besitzen. Abb. 34 u. 35 sind einige vergleichende Dunkel- und Hellfeld-Photographien. Zum Zwecke deutlicheren Vergleichs wurde besonders die Stelle im mikroskopischen Feld ausgewählt, an der grobe Teilchen sichtbar waren. Das Koagulum von Selen-Solen bestand aus rotem, sandigem Aggregat feiner Teilchen, die keinen Rückschluss auf Kristallform gestatten und ausserdem noch aus grob amorpher Selen-Masse von rötlicher bis tiefroter Farbe. Es war aber nicht möglich dieses Aggregat im Gegensatz zum Quecksilber-Aggregat wieder zu dispergieren, z.B. durch Drücken mit dem Deckgläschen.



(Hellfeld)

Abb. 34.



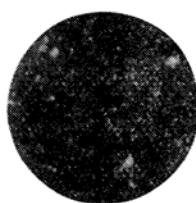
(Dunkelfeld)

Abb. 35.

(c) **Schwefel-Sol.** Mikro- und ultramikroskopische Untersuchungen von frisch gebildetem Schwefel-Niederschlag hatten folgendes Ergebnis: Die Hauptmasse des Niederschlags bestand aus kugelförmigen Körnern und Aggregaten. Die Körner hatten ganz verschiedene Grösse, von groben mikroskopischen bis zu ultramikroskopischen Dimensionen. Grössere kugelförmige Körner waren von ganz verschiedener Beschaffenheit: (1) Keine

Struktur (ganz klare, unterkühlte Schwefeltropfen); (2) sphärolitische, radiale Struktur; (3) körnige Struktur. In kleiner Zahl fand man in S-Niederschlag sehr schöne Mikrokriställchen mit rhombischen Umrissen. Flocken aus kugeligen Teilchen befanden sich sehr viele im Niederschlag. Ein Teil der grossen kugeligen S-Teilchen hatte sich aller Wahrscheinlichkeit nach durch mechanische Dispergation bei explosivem Aufkochen des flüssigen Schwefels gebildet.

Es werden hier die mikro- und ultramikroskopischen Aufnahmen der Sole gezeigt, die ich 4 Stunden nach der Explosion aufgenommen habe (Abb. 36, 37 u. 38).

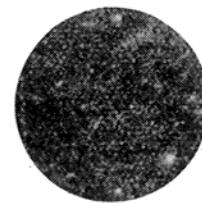


(Hellfeld)

Unfiltriertes Sol.



(Dunkelfeld)



(Dunkelfeld)

Filtriertes Sol.

Abb. 36.

Abb. 37.

Abb. 38.

C. Die Viskosität der Sole. Um die mechanischen Eigenschaften dieser Sole zu untersuchen, habe ich zuerst ihre Viskosität gemessen. Dieselbe wurde mit Ostwald'schem Viskosimeter im Thermostat von 25°C. bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7.

	Hg-2	Hg-3	Hg-4	Se-Sol	Reines Wasser
<i>d</i>	0.99843	0.99770	0.99726	0.99745	0.99707
<i>η</i>	0.00905	0.00903	0.00898	0.00894	0.00893

Hier sieht man kaum einen Unterschied bezüglich der Viskosität dieser Sole im Vergleich mit reinem Wasser, eine winzige Abweichung besteht nur in der Viskositätserhöhung bei den Solen Hg-2 und Hg-3, die man hauptsächlich auf das Vorhandensein der Salze zurückführen könnte. In diesem

Punkt stimmt das Resultat mit demjenigen von A. Gutbier⁽⁵⁸⁾ überein, was man auch von der Hydrophobität dieser Sole leicht vermuten kann.

D. Die Oberflächenspannung der Sole. Die Oberflächenspannungen der Sole wurden parallel der Viskosität mit dem Stalagmometer gemessen, und zwar haben sie folgende Zahlen ergeben (Tabelle 8).

Tabelle 8. (Zimmertemperatur 23–25°C.).

	Wasser	Hg-2	Hg-3	Hg-4	Se-Sol
dyn./cm.	71.78	73.36	72.44	71.86	72.88

Durchschnittlich zeigten die Oberflächenspannungen eine geringe Erhöhung, was man durch die Wirkung anorganischer Salze erklären kann. Eine verhältnismässig grosse Erhöhung bei Se-Sol, obwohl kein Salz zugegeben wurde, ist noch nicht zu erklären. Jedenfalls, den obenerwähnten, geringen Verschiedenheiten der Viskosität entsprechend, weisen die Oberflächenspannungen der Sole auch kaum einen merklichen Unterschied gegen reines Dispersionsmittel auf, eine Tatsache, die auch auf die hydrophoben Eigenschaften der Sole zurückzuführen ist.

E. Die elektrophoretischen Eigenschaften der Sole. Vor den Koagulationsversuchen habe ich die Sole auf die elektrische Ladung ihrer Teilchen hin geprüft, nämlich elektrophoretische Untersuchungen angestellt. Da diese Sole ziemlich empfindlich gegen langwierige Messungen mit Cohen'schem U-Rohrapparat⁽⁵⁹⁾ sind, und es auch sehr schwierig ist, die sich verschiebende Sol-Grenze im U-Rohr zu beobachten, weil alle diese Sole nicht so stark wie die Sole von Gold bzw. Eisenoxyd usw. gefärbt sind, habe ich die elektrophoretischen Untersuchungen direkt unter dem Mikroskop unter Anwendung des Kardioid-Kondensors ausgeführt. Zur Elektrode wurde KCl-haltiger Agar-Agar benutzt⁽⁶⁰⁾. Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit zwischen den Teilstrichen im Okular-Mikrometer von 0.235 mm. ist in folgender Tabelle 9 zusammengestellt. Zur Kontrolle wurden an dem Goldsol (nach Zsigmondy—Weimarn) und an dem Eisenoxydsol (durch Hydrolyse von Eisenchloridlösung), von denen das erste negativ und das zweite positiv geladene Teilchen enthielt, dieselben Messungen ausgeführt.

(58) *Z. anorg. allgem. Chem.*, **158** (1926), 100.

(59) H. Freundlich, „Kapillarchemie“, Bd. I, 335.

(60) *Ibid.*; N. Schönfeld, *Z. Elektrochem.*, **39** (1933), 103.

Tabelle 9.

	Eisenoxydsol	Goldsol	Hg-2	Hg-3	Hg-4	Se-Sol
Teilchenladung	+	—	—	—	—	—
Geschwindigkeit 0.235 mm./48 v.	—	2→2.5''	4→5''	3''	2→3''	2→2.5''
Geschwindigkeit 0.235 mm./96 v.	2''	1→1.5''	2→3''	2→2.5''	1→1.5''	1→1.5''

Die Zahlenwerte in dieser Tabelle dürften nur halb-quantitativ angenommen werden, weil ich diesen Versuch nur zur Bestimmung des Ladungssinnes der Teilchen ausgeführt habe. Es musste für die genaue Bestimmung der Teilchenwanderungsgeschwindigkeit eine spezielle Einrichtung angewandt werden, unter besonderer Berücksichtigung der Empfindlichkeit der Sole gegen den elektrischen Strom und den Konvektionseinfluss, der durch das Laden der Kontaktfläche, Glas-Wasser usw., hervorgerufen wird. Daraus sieht man, dass alle diese Sole negativ geladene Teilchen enthalten. Die Geschwindigkeit von den Solen Hg-3, Hg-4 und Se-Sol ist ziemlich schnell und hat eine ähnliche Größenordnung wie die Geschwindigkeit bei Goldsol bzw. Eisenoxydsol, dagegen enthält nur das Hg-2 viel langsamer wandernde Teilchen.

F. Die Koagulationsversuche. (a) Elektrolytkoagulation von Quecksilber-Sol. Durch die oben ausgeführten Untersuchungen weisst man darauf hin, dass diese Sole negativ geladene Teilchen enthalten und typische hydrophobe Eigenschaften zeigen, und es bleibt mir zuletzt die interessante Aufgabe über die Koagulation, die ich zuerst an den Hg-Solen untersucht habe, zu berichten. Die Koagulationsversuche wurden wie gewöhnlich in den Probiergläsern von 22–25 mm. Durchmesser, unter Anwendung von 5–10 c.c. Sol und derselben Menge Salzlösung⁽⁶¹⁾, ausgeführt. Durch diesen Versuch wurden nicht nur die Koagulationswerte bestimmt, sondern sind auch die zeitlichen Änderungen der Koagulationsvorgänge bei verschiedenen Salzkonzentrationen verfolgt worden. Von der Natur der Negativität und Hydrophobität der Sole habe ich zuerst die Wirkung der Wertigkeit der Kathionen untersucht. Die

(61) Wo. Ostwald, „Kleines Praktikum d. Kolloidchemie“, S. 127, Dresden u. Leipzig (1926).

Ergebnisse der Koagulationsversuche mit Natrium-, Kalzium- und Aluminiumchlorid sind in folgenden Tabellen 10, 11, 12 und Abb. 39 dargestellt. Die benutzten Salze sind alle Kahlbaum'sche Präparate „zur Analyse“.

Tabelle 10. NaCl-Koagulation.

NaCl millimol/l.	Hg-2	Hg-3	Hg-4
	Stabilisator und seine Konzentrationen		
	0.01 mol Na ₂ S	0.001 mol Na ₂ S	0.0001 mol NaI
5	—	—	Bläulich weisse Trübung wird nach 12 Tagen ganz klar.
10	Schwach bläulich trübes Sol wird nach 8 Monaten bläulich klar und nach 11-12 Monaten ganz klar.	Schön bläulich opaleszierendes Sol setzt allmählich ab u. wird nach 60-75 Tagen ganz klar.	—
15	—	—	Wie 5 Millimol, aber nach 13 Tagen ganz klar.
20	Wie oben, aber nach 30 Tagen blau klar u. nach 80 Tagen ganz klar.	Wie oben, aber nach 75 Tagen ganz klar.	—
25	Wie oben, aber nach 30 Tagen ganz klar.	Wie oben, aber nach 30 Tagen ganz klar.	Wie oben, aber nach 2 Tagen ganz klar.
40	Wie oben, aber nach 40 Tagen ganz klar.	Wie oben, aber nach 10 Tagen ganz klar.	Nach 1 Tag ganz klar.
50	Tritt starke Trübung ein u. nach 1/2 Tag ganz klar.	Es tritt sofort starke Trübung ein u. ist nach 5 Tagen ganz klar.	Nach 1 Tag ganz klar.
60 80	—	Wie oben, aber nach 1 Tag ganz klar.	—
100 150 200	Ganz klar nach 1 Tag.	Nach 1 Tag ganz klar.	Nach 1 Tag ganz klar.

Tabelle 11. CaCl_2 -Koagulation.

CaCl_2 millimol/l.	Hg-2	Hg-3	Hg-4
	Stabilisator und seine Konzentrationen		
	0.01 mol Na_2S	0.001 mol Na_2S	0.0001 mol NaI
0.15	Wie ohne Salzzusatz bis zu 1.5 Jahren und länger keine Veränderung.	Schwach getrübtes Sol wird nach 5 Tagen bläulich klar u. nach 30 Tagen ganz klar.	Nach 12 Tagen ganz klar.
0.20	Bläulich opaleszierende Trübung verschwindet nach 5 Monaten u. wird ganz klar nach 7-8 Monaten.	—	Nach 6 Tagen ganz klar.
	—	Nach 25 Tagen ganz klar.	—
0.30	Es fängt nach 5 Tagen an zu trüben und wird nach 5 Monaten ganz klar.	Nach 10 Tagen ganz klar.	—
0.40	Die bläuliche Trübung verschwindet allmählich u. wird es nach 30 Tagen ganz klar.	Sofort trübt es sich u. ist nach 4 Tagen ganz klar.	Grünlich graue Trübung tritt sofort ein u. nach 4 Tagen wird es ganz klar.
0.50	Wie oben u. nach 10 Tagen ganz klar.	Wie oben u. nach 3 Tagen ganz klar.	Wie oben u. nach 4 Tagen ganz klar.
0.60	Wie oben u. nach 3 Tagen ganz klar.	Nach 2 Tagen ganz klar.	Nach 4 Tagen ganz klar.
0.80	Nach 1 Tag ganz klar.	Nach 1 Tag ganz klar.	Nach 3 Tagen ganz klar.
1.00	—	—	—
2.00	—	—	Nach 1 Tag ganz klar.

Tabelle 12. AlCl_3 -Koagulation.

AlCl_3 millimol/l.	Hg-2	Hg-3	Hg-4
	Stabilisator und seine Konzentrationen		
	0.01 mol Na_2S	0.001 mol N_2S	0.0001 mol NaI
0.025	Bei diesen Konzentrationen wird das Sol durch Salzzusatz nicht beeinflusst und verschwindet die Trübung ganz allmählich, aber bis nach 1.5 Jahren bleibt es noch schwach bläulich opaleszierend.	Die Trübung verschwindet allmählich, aber es ist bis jetzt noch bläulich nach 1-1.5 Jahren.	Nach 13 Tagen ganz klar
0.035		Nach 13 Tagen g. klar	
0.040		Nach 9 Tagen g. klar	
0.050		Nach 12 Tagen g. klar	Nach 5 Tagen g. klar
0.060		Nach 5 Tagen g. klar	Nach 3 Tagen g. klar
0.080			—
0.100		Nach 2 Tagen g. klar	Nach 2 Tagen g. klar
0.12			—
0.15			Nach 1 Tag g. klar
0.16			—
0.18			—
0.20			—
0.25		—	Nach 1 Tag g. klar
0.50	—	—	Nach 1 Tag g. klar
0.75	—	—	Nach 1 Tag g. klar
1.00	—	—	Nach 1 Tag g. klar
1.50	Nach 15 Tagen g. klar		
1.60	Nach 6 Tagen g. klar		
1.80			
2.00			
5.00			
10.00		Nach 1 Tag ganz klar	
20.00			

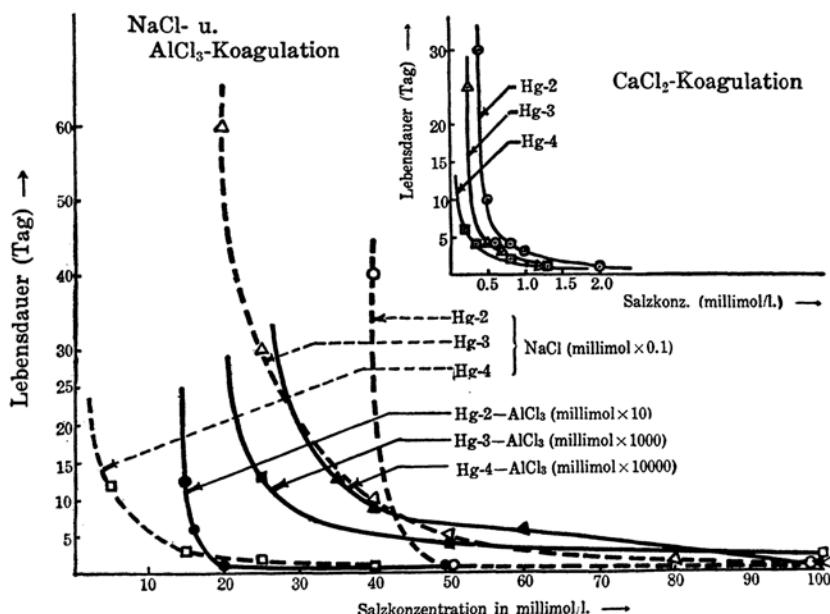


Abb. 39.

Nachdem man die Koagulation verschiedener Kathionen, nämlich Na^+ , Ca^{++} , und Al^{+++} , gemessen hatte, schien es mir wünschenswert, den Einfluss der Halogen-Ionen zu untersuchen, was J. Doolan⁽⁶²⁾ an hydrophobem Selen-Sol getan hatte. Nun habe ich die Koagulationsversuche mit Bariumchlorid, Bariumbromid und Bariumjodid angestellt. BaCl_2 war Kahlbaum'sches Präparat „zur Analyse“ und BaBr_2 war de Haen'sches Präparat, umkristallisiert. BaI_2 habe ich selbst aus reinster Jodwasserstofflösung von E. Merck und Natriumkarbonat hergestellt. Die Koagulationsversuche wurden wie in vorhergehendem Fall ausgeführt. Die Ergebnisse sind in folgenden Tabellen 13–16 und Abb. 40–42 dargestellt.

Tabelle 13. Koagulation von Hg-2 (Stabilisator = 0.01 mol Na_2S).

Salz-Konz. millimol/l.	BaCl_2	BaBr_2	BaI_2
0.25	Scheidet sofort nach dem Salzzusatz goldgelben Niederschlag aus, welcher sich nach $1/2$ –1 Stunde absetzt. Die Flüssigkeit bleibt nach dem Absetzen des Niederschlags fast ohne Veränderung bräunlich-grau mit bläulicher Opaleszenz wie anfangs. Dieses Sol setzt ganz allmählich ab und ist bis nach 8 Monaten noch eine Spur bläulich.		
0.50			
0.75			
1.00			
1.25			
1.50			—

(62) J. Doolan, *J. Phys. Chem.*, **29** (1925), 178.

Tabelle 13.—(Fortsetzung)

Salz-Konz. millimol/l.	BaCl ₂	BaBr ₂	BaI ₂
2.00	Verlauf wie oben, aber nach 50 Tagen ist es ganz klar.	Verlauf wie oben, aber nach 66 Tagen ist es ganz klar.	Ohne Abscheidung des Niederschlags wie bei BaCl ₂ bzw. BaBr ₂ , setzt es allmählich stark getrübtes Sol nach 54 Tagen ganz klar ab.
3.00	Verlauf wie oben, aber nach 25 Tagen ganz klar.	Verlauf wie oben, aber nach 38 Tagen ganz klar.	Verlauf wie oben, aber nach 54 Tagen ganz klar.
4.00	Beim Salzzusatz tritt nur Trübung ein und zwar ohne Niederschlag.		
	Nach 5 Tagen ganz klar.	Nach 19 Tagen ganz klar.	Wie oben, jedoch nach 30 Tagen ganz klar.
4.50	—	Wie oben, aber nach 12 Tagen ganz klar.	Wie oben, aber nach 19 Tagen ganz klar.
5.00	Wie oben, aber nach 1 Tag ganz klar.	Wie oben, aber nach 1 Tag ganz klar.	Wie oben, aber nach 5 Tagen ganz klar.
6.00	Wie oben, aber nach 1 Tag ganz klar.	Wie oben, aber nach 1 Tag ganz klar.	Wie oben, aber nach 1 Tag ganz klar.

Tabelle 14. Koagulation von Hg-3 (Stabilisator = 0.001 mol Na₂S).

Salz-Konz. millimol/l.	BaCl ₂	BaBr ₂	BaI ₂
0.25		60	—
0.50	Sofort nach d. Salzzusatz scheidet Niederschlag aus, die restlichen bläulich grauen Sole werden ganz klar nach folgenden Tagen,	15	18
0.75		3	6
1.00		3	4
1.25		1	2
1.50		1	1.5
2.00	Tritt starke Trübung ein u. nach 1 Tag ganz klar.	Tritt starke Trübung ein u. nach 1 Tag ganz klar.	Hier scheidet keinen Niederschlag aus, nur die Trübung wird etwas vermehrt. Sie sind ganz klar nach folgenden Tagen,
3.00	Nach 1 Tag ganz klar.	Nach 1 Tag ganz klar.	
4.00	Nach 1 Tag ganz klar.	Nach 1 Tag ganz klar.	

Tabelle 15. Koagulation von Hg-4 (Stabilisator = 0.0001 mol NaI).

Salz-Konz. millimol/l.	BaCl ₂		BaBr ₂		BaI ₂	
0.25	Koagulation verläuft auf einmal. Die Sole sind ganz klar nach folgenden Tagen,	27	Koagulation verläuft auf einmal. Die Sole sind ganz klar nach folgenden Tagen,	—	Scheidet sofort schöne grüne Flocken aus, die nach folgenden Stunden ganz klar absetzen,	8
0.50		5		5		8
0.75		2		3		8
1.00		2		3		4
1.25		1		2		4
1.50		0.5		1		4
2.00		0.5		0.5		4
4.00		0.5		0.5		4

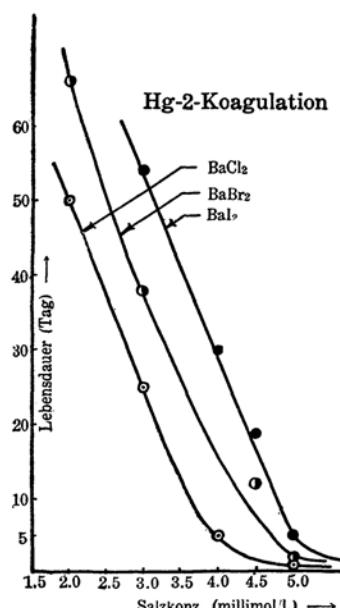


Abb. 40.

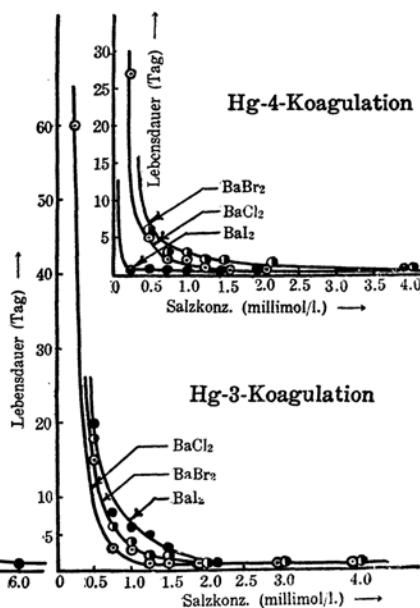


Abb. 42.

Von den ausgeführten Versuchen wurden für meine Hg-Sole die Koagulationswerte γ für vollständige Koagulation in einem Tag auf Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16. Koagulationswerte γ der Hg-Sole in Millimol im Liter.

Sol-Nr.	Hg-2	Hg-3	Hg-4
Stabilisator und seine Konzentration	0.01 mol Na ₂ S	0.001 mol Na ₂ S	0.0001 mol NaI
NaCl	50.0	75.0	35.0
CaCl ₂	2.0	1.5	1.0
AlCl ₃	2.0	0.08	0.05
BaCl ₂	5.0	1.5	1.25
BaBr ₂	5.0	2.0	2.00
BaI ₂	6.0	2.5	0.25

Obwohl, wie schon erwähnt, die Hg-Sole auf ihre Herstellungsweise, bzw. auf ihre Eigenschaften hin, schon sehr oft untersucht worden sind, fehlen uns nur noch die Koagulationsversuche. A. Gutbier⁽⁶³⁾ teilte nur mit, dass er seine Hg-Sole mit etwa 0.1 N Elektrolytlösungen zum Koagulieren bringen konnte.

Bei meinen Versuchsergebnissen merkt man zuerst, dass die Empfindlichkeit der Sole durchschnittlich

$$\text{Hg-2} \quad < \quad \text{Hg-3} \quad < \quad \text{Hg-4}$$

Stabilisator : 0.01 mol Na₂S 0.001 mol Na₂S 0.0001 mol NaI

ist, was man durch die in ihnen schon vorher als Stabilisator vorhandenen Salzkonzentrationen leicht erwarten kann. Die Abhängigkeit zwischen Kathion-Wertigkeit und Koagulationswerten ist von H. Schulze⁽⁶⁴⁾, W.C.D. Whetham⁽⁶⁵⁾, T.B. Robertson⁽⁶⁶⁾ und anderen experimentell sowie theoretisch eingeleitet und bestätigt worden und zwar folgendermassen ausgedrückt :

$$\frac{1}{C_1} : \frac{1}{C_2} : \frac{1}{C_3} : \dots = 1 : X : X^2 : \dots ,$$

wobei C_n : Koagulationswert n -wertiger Elektrolyte
 X : ein Konstant

(63) *Z. anorg. allgem. Chem.*, **155** (1926), 101.

(64) *J. prakt. Chem.*, **25** (1882), 431; S. Linder u. H. Picton, *J. Chem. Soc.*, **67** (1895), 63.

(65) *Phil. Mag.*, (5), **48** (1899), 474; W. B. Hardy, *Am. J. Phys. Chem.*, **4** (1900), 235; Wo. Ostwald, *Kolloid-Z.*, **26** (1920), 28; **73** (1935), 30.

(66) „Physikal. Chemie d. Proteine“, S. 94, Dresden (1912).

darstellt. Setzt man den Koagulationswert von Hg-3 und Hg-4 aus Tabelle 16, so erhält man folgende Zahlen:

$$1/C_{\text{NaCl}} : 1/C_{\text{CaCl}_2} : 1/C_{\text{AlCl}_3} = 0.0133 : 0.666 : 12.5 \text{ für Hg-3}$$

$$1/C_{\text{NaCl}} : 1/C_{\text{CaCl}_2} : 1/C_{\text{AlCl}_3} = 0.0144 : 0.500 : 11.0 \text{ für Hg-4.}$$

Also, die Zahlenwerte für zwei, ganz verschieden stabilisierte, Sole muss man als sehr befriedigende Übereinstimmung wahrnehmen, obwohl sich die Werte mit der obenerwähnten Formel ($1 : X : X^2$) nicht vollkommen decken. Hierzu möchte ich nur bemerken, dass diese Tatsache nicht nur das genannte Gesetz unterstützt, da diese Regel bis jetzt nur bei speziellen Solen gültig bestätigt wurde, sondern, dass diese Sole die typischen schwach solvatisierten hydrophoben Suspensioide sind, und die Koagulation nur durch Neutralisation⁽⁶⁷⁾ der Ladung erreicht wurde. Das Sol, Hg-2, dagegen zeigt eine ganz deutliche Anomalie in seinen Koagulationswerten auch auf der Koagulationskurve. Es koaguliert durchschnittlich bei viel grösseren Salzkonzentrationen im Vergleich mit den Solen Hg-3 bzw. Hg-4. In diesem Fall muss man zuerst bedenken, dass Hg-2 einen ziemlich konzentrierten Stabilisator enthält. Daraus dürfte man vielleicht vermuten, dass es schon hydrophile Eigenschaften an sich aufweist gegen das typische hydrophobe Hg-3 bzw. Hg-4; ähnliche Zusammenhänge bestehen zwischen dem v. Weimarn'schen hydrophoben Schwefelsol und dem hydrophilen Odén'schen Sol⁽⁶⁸⁾.

Über die Feinstruktur einzelner Teilchen, worauf H. Freundlich beim Odén'schen Sol hingewiesen hatte, kann ich bei Hg-2 noch nichts sagen; aber wie ich schon im Kapitel „Stabilität der Sole“ berichtet habe, ist es durch seine Farbänderung bei Sedimentation ziemlich sicher, dass das Sol ausser metallischem Quecksilber auch Quecksilber-Schwefel-Verbindungen enthält, dessen genaue Zusammensetzungen auch noch unbekannt sind. Nach Winssinger⁽⁶⁹⁾ und H. Freundlich⁽⁷⁰⁾ ist das schwarze mit H_2S gefallene Quecksilbersulfid durch Schütteln mit H_2S -haltigem Wasser leicht zu einer kolloiden Lösung peptisierbar. So erhaltenes Sol ist schwarz-braun, ölig in konzentriertem Zustand und grau-braun mit grünlicher Opaleszenz in verdünntem Zustand. Die Farbtöne sind denjenigen von meinem mit Natriumsulfid stabilisierten Hg-2-Sol sehr ähnlich. Freundlich hat bei diesem Sol folgende Koagulationswerte gefunden. (Tabelle 17).

(67) „Kapillarchemie“, II. 367.

(68) H. Freundlich u. P. Scholz, *Kolloid-Beihefe*, **16** (1922), 234.

(69) Winssinger, *Bull. acad. roy. méd. Belg.*, (3), **15** (1888), 390.

(70) H. Freundlich, *Z. physik. Chem.*, **85** (1913), 643; The Svedberg, „Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe“, S. 40, Dresden (1922).

Tabelle 17. Koagulationswerte (millimol/l.) von HgS-Sol nach Freundlich⁽⁷¹⁾.

NaCl	13.0	SrCl ₂	0.88	$\frac{1}{2} \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.044
KCl	10.0	BaBr ₂	0.68	YCl ₃	0.073
NH ₄ Cl	10.0	HgCl ₂	0.11	Ce(NO ₃) ₃	0.056

Koagulationswerte von Hg-2 (Na₂S stabilisiertes Hg-Sol).

NaCl	50.0	CaCl ₂	2.0	AlCl ₃	2.0
		BaCl ₂	5.0		
		BaBr ₂	5.0		
		BaI ₂	6.0		

Zum Vergleich sind die Koagulationswerte meines Hg-2-Sols angegeben, die eine starke Abweichung aufweisen. Diese Abweichung scheint mir die Tatsache zu bestätigen, dass die Teilchen von meinem Hg-2 nur oberflächlich mit HgS bedeckt und damit stabilisiert worden sind und innerlich Kerne aus metallischem Quecksilber entstanden sind, obwohl die Farberscheinung sehr ähnlich mit reinem HgS-Sol ist. Hier darf man nicht vergessen, dass mein Hg-2-Sol einen gründlichen Unterschied in seiner Stabilität aufweist, und zwar hält sich mein Hg-2-Sol über 1 Jahr sehr beständig, dagegen weist HgS-Sol nur eine Lebensdauer von 10–15 Tagen auf⁽⁷²⁾. Um den Unterschied dieser ähnlichen Sole klar zu machen, habe ich noch einen Versuch angestellt, und zwar wollte ich analytisch nachweisen, dass die disperse Phase meines Hg-2-Sols doch hauptsächlich aus Hg entstanden ist. Zu diesem Zwecke versuchte ich, nachdem ich mein Hg-2 in dem H₂SO₄-Exikator zur Trockene gebracht hatte, an der zurückgebliebenen Masse durch chemische Analyse den Gehalt an freiem Quecksilber zu bestimmen, was mir aber nicht möglich war, da die Quantität der Masse nicht ausreichte.

Aber auf folgende Weise konnte ich mich von dem deutlichen Unterschied zwischen meinem Na₂S-stabilisierten Hg-Sol (Hg-2) und dem reinen HgS-Sol überzeugen.

(71) *Z. physik. Chem.*, **85** (1913), 646.

(72) Nach meinem eigenen Versuch u. auch nach Freundlich, *Z. physik. Chem.*, **85** (1913), 646.

Nach M. C. Méhu⁽⁷³⁾ löst sich HgS weder in NaOH noch in Na₂S, jedoch in einem Gemisch von beidem. Wenn dies wirklich der Fall ist, so müssen sich die HgS-Teilchen in alkalischer Na₂S-Lösung sofort auflösen, während die Teilchen des Hg-2, die entweder aus reinen Hg-Tröpfchen oder, von HgS umhüllten, Hg-Tröpfchen bestanden, sich gar nicht oder nur teilweise auflösen. Ich hatte von frisch hergestelltem HgS-Sol durch Verdünnen ein bläulich-weiss opaleszierendes Sol, welches man dem Aussehen nach von meinem Hg-2 kaum unterscheiden konnte, vorbereitet. Es wurde nun die Zeitdauer des Auflösens beider Sole, HgS-Sol und Hg-2, durch Verschwinden des Tyndall-Kegels erkennbar, gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 18 angegeben.

Tabelle 18.

	Hg-2	HgS	Hg-2	HgS	Hg-2	HgS	Hg-2	HgS
c.c. Sol	2.5	2.5	2.5	2.5	4.0	4.0	4.0	4.0
c.c. 0.1 N KOH	1.25	1.25	5.0	5.0	—	—	—	—
c.c. 0.1 N Na ₂ S	1.25	1.25	5.0	5.0	—	—	—	—
c.c. 1.0 N KOH	—	—	—	—	0.5	0.5	1.3	1.3
c.c. 1.0 N Na ₂ S	—	—	—	—	0.5	0.5	1.3	1.3
Tyndall Kegel schwach nach	14'	5'	5.5'	2'	1'	20''	30''	3-5''
Fast kein Tyndall Kegel nach	27'	15'	8'	3'	3-4'	60''	1-2'	10''

Daraus ersieht man, dass mein Hg-2-Sol viel längere Zeit braucht als HgS-Sol, um molekular zu lösen, ein Nachweis, dass beide Sole doch von einander verschieden sind, trotz sehr ähnlichem Aussehen. Die Tatsache, dass das Hg-2, obwohl man vermutete, dass darin vorhandene Teilchen aus Hg-Tröpfchen bestehen, sich im Gemisch KOH und Na₂S löst, möchte ich folgendermassen erklären. Es ist wohlbekannt, dass Natriumsulfid⁽⁷⁴⁾ (gewöhnlich nicht in Form von Na₂S, sondern Na₂S·9H₂O) sehr hygroskopisch ist und durch Hydrolyse Alkali ausscheidet bei Aufnehmen der Luftfeuchtigkeit. Vom Hg-2-Sol, in welchem die kolloiddispersen Hg-Tröpfchen mit 0.01 mol Na₂S-Lösung in Berührung sind, könnte man erwarten, dass sich diese Hg-

(73) Gmelin-Krauts, V (II), S. 583.

(74) P. Pascal, „Traite de chimie minerale“, VI, S. 488, Paris (1934).

Tröpfchen nach monatelangem Stehen, schon zu einer, im KOH-Na₂S-Gemisch löslichen, Form verändert hätten, obwohl sich der Lösevorgang viel langsamer vollzog als bei reinem HgS.

Nach H. Freundlich ist HgS-Sol dafür bekannt, dass es eine unregelmässige Reihe bei der Koagulation mit AgNO₃⁽⁷⁵⁾ zeigt. Es ist auch sehr wohl möglich, dass mein Hg-Sol, das vielleicht mit HgS umhüllt stabilisiert ist, in etwaigem Zusammenhang mit der Erscheinung der unregelmässigen Reihe steht, worüber man weitere Untersuchungen abwarten muss. Jedenfalls werden uns diese beiden Sole ein sehr interessanter Gegenstand für die kolloidchemische Untersuchung bleiben.

Was den Einfluss von Anionen betrifft, den ich mit BaCl₂, BaBr₂ und BaI₂ untersucht habe, so verhalten sich alle drei Sole normal, worauf J. Doolan⁽⁷⁶⁾ schon hingewiesen hat, nämlich der Koagulationswert γ nimmt mit dem Atomgewicht der Anionen ab, d.h.

$$\gamma_{\text{Chlorid}} < \gamma_{\text{Bromid}} < \gamma_{\text{Jodid}}.$$

Aber dieser Einfluss ist in meinem Fall sehr klein. Er ist erst nur in den Kurven zeitlicher Absetzung bemerkbar und bei den Koagulationswerten selbst kaum zu erkennen, wie man auf den Abb. 42, 43 und 44 sieht. Dieses Resultat könnte auch dadurch verursacht werden, dass ich zufälligerweise als Koagulator Bariumsalze angewendet habe. Wie Tabellen 13, 14 und 15 zeigen, entsteht bei den Koagulationsversuchen mit BaCl₂, BaBr₂ und BaI₂ beim Fall Hg-2 und Hg-3 (d.h. Na₂S-stabilisierte Sole) sofort nach dem Salzzusatz der goldgelbe bis weisse Niederschlag, was dagegen bei NaI-stabilisiertem Hg-4 nicht der Fall ist. Wenn man sich erinnert, dass Na₂S durch Hydrolyse NaOH ausscheidet, dann ist es sehr wahrscheinlich, dass dieses NaOH im Zusammensein mit löslichen Bariumsalzen (BaCl₂, BaBr₂, BaI₂) durch Doppelreaktion unlösliche Bariumsalze (z.B. BaO₂, BaCO₃ aus Ba(OH)₂) niederschlägt⁽⁷⁷⁾, die natürlich in kleinem oder grossem Masse über die Koagulation Einflüsse ausüben könnten. Noch eine interessante Anomalie stellt das mit NaI-stabilisierte Hg-4 bei der BaI₂-Koagulation dar, wie auf Abb. 44, und zwar sind seine Gründe auf das Vorhandensein gemeinsamer Jod-Ionen zurückzuführen. Die Wirkung gemeinsamer Ionen ist schon von v. Weimarn⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾

(75) *Z. physik. Chem.*, **85** (1913), 647; „Kapillarchemie“, Bd. II, 137.

(76) *J. Phys. Chem.*, **20** (1925), 178.

(77) Beim Hinzufügen von BaCl₂, BaBr₂ und BaI₂ zu reiner wässriger Na₂S-Lösung, konnte ich tatsächlich das Ausscheiden weissen Niederschlags nachweisen.

theoretisch als auch experimentell oft erörtert worden. Ausserdem habe ich schon bestätigt, dass die Lebensdauer-Stabilisatorkonzentrations-Kurve von Hg-4⁽⁷⁸⁾, welches mit NaI als Stabilisator hergestellt ist, ein viel kleineres Maximumgebiet der Stabilität aufweist, als das mit Na₂S stabilisierte Hg-2 bzw. Hg-3⁽⁷⁹⁾. Daraus könnte man ersehen, dass das Hg-4 für NaI besonders empfindlich ist, da es mit sehr kleinem Überschuss an Jod-Ionen schon in unstabiles Gebiet übergehen würde.

Im Allgemeinen möchte ich bei der Koagulation von Hg-Solen darauf hinweisen, dass sie eine typisch hydrophobe Natur besitzen, wenn die zugefügte Stabilisator-Konzentration nicht zu gross ist, und in diesem Fall (Hg-3 u. Hg-4) die Teilchen durch adsorbierte Ionenkomplexe stabilisiert werden, welcher Meinung auch Wo. Pauli ist⁽⁸⁰⁾. Wenn dagegen die Stabilisator-Konzentration ziemlich gross ist, scheinen die Teilchen schon vollkommen mit irgendwelchen Verbindungen umhüllt und weisen eine recht komplizierte hydrophile Natur auf, wie es bei Hg-2 der Fall ist.

(b) **Elektrolytkoagulation von Selen-Sol.** Das Selen-Sol ist schon oft Gegenstand⁽⁸¹⁾ eingehender Untersuchung der von Smolukowski entwickelten Theorie der Koagulation gewesen, da es, unabhängig von der Darstellungsweise, ein typisch hydrophobes Suspensoid ist. Ich habe die Koagulationsversuche vorgenommen, um den Einfluss verschiedener Salze zu beobachten, wie J. Doolan ausgeführt hat. Da das Selen kein so grosses spezifisches Gewicht wie Quecksilber hat, geschieht es sehr oft, dass die koagulierten Teilchen oder Flocken bei kritischen Salzkonzentrationen in kurzer Zeit nicht ganz klar absetzen, sondern dass die Sole oft sehr lange Spuren von Trübung haben, die vielleicht durch Wiedermischen der Flüssigkeit, wegen der Wärmekonvektion, verursacht wurden. Die Unterscheidung zwischen koagulierten und nicht-koagulierten Solen ist aber sehr einfach, wenn man ihre Tyndall-Kegel beobachtet, und zwar sieht man bei ihnen, dass die koagulierten feine, ausgeflockte Teilchen haben, wohingegen die nicht-koagulierten ganz homogene, orangegelbe Tyndall-Kegel aufweisen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen 19 u. 20 und Abb. 43 u. 44 dargestellt.

(78) Siehe Abb. 16.

(79) Siehe Abb. 12.

(80) *Loc. cit.*, „Elektrochemie der Kolloide“.

(81) H. Kruyt u. E. Arkel, *Kolloid-Z.*, **32** (1923), 29; *Rec. trav. chim.*, **39** (1920), 656; **40** (1921), 169; E. Arkel, *Diss. Utrecht*, 1920; J. Doolan, *J. Phys. Chem.*, **29** (1925), 178; K. Juna, dieses Bulletin, **6** (1931), 24.

Tabelle 19. Koagulation von Se-Sol.

C: Salzkonzentration in Millimol im Liter.

C	NaCl	C	CaCl ₂	C	AlCl ₃
250	22 Tage	3.0	3 Monate	0.015	Mehr als 7 Monate
375	12 Tage	4.0	75 Tage	0.020	15 Tage
375	13 Tage	5.0	46 Tage	0.025	5 Tage
500	11 Tage	7.0	21 Tage	0.030	1 Tag
500	9 Tage	8.0	10 Tage	0.036	
550	8 Tage	10.0	10 Tage	0.049	
750	4 Tage	12.5	6 Tage	0.050	
750	4 Tage	15.0	6 Tage	0.075	
1000	2 Tage	17.5	4 Tage	0.100	
1250	2 Tage	20.0	3 Tage	0.150	
1500	2 Tage	30.0	2 Tage	0.200	
1500	2 Tage	50.0	2 Tage	0.300	

Tabelle 20. Koagulation von Se-Sol.

C: Salzkonzentration in Millimol im Liter.

C	BaCl ₂	BaBr ₂	BaI ₂
0.25	7 Monate	44 Tage	Mehr als 7 Monate
0.50	4 Monate	23 Tage	20 Tage
0.75	11 Tage	15 Tage	18 Tage
10.0	6 Tage	9 Tage	9 Tage
12.5	5 Tage	—	8 Tage
15.0	4 Tage	5 Tage	6 Tage
20.0	2 Tage	3 Tage	3 Tage
30.0	2 Tage	2 Tage	1 Tag
40.0	2 Tage	2 Tage	1 Tag
50.0	2 Tage	2 Tage	1 Tag

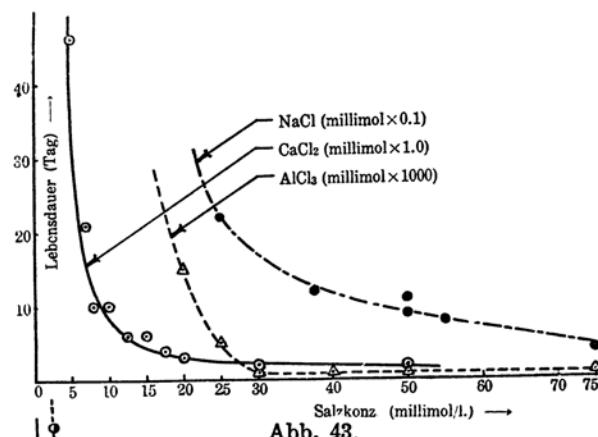


Abb. 43.

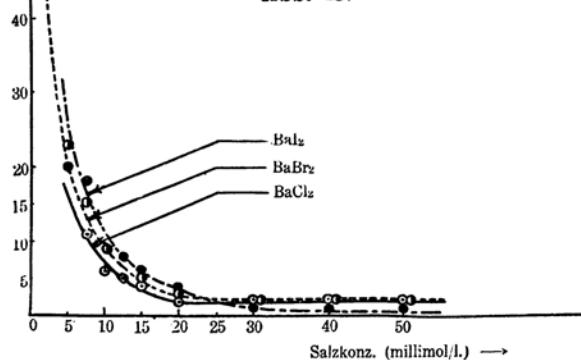


Abb. 44.

Die Versuchsergebnisse über die Koagulationswerte γ für Se-Sol sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Tabelle 21. Koagulationswerte des Se-Sols in Millimol im Liter.

Salz	NaCl	CaCl ₂	AlCl ₃	BaCl ₂	BaBr ₂	BaI ₂
Sata	875	25.0	0.0275	17.5	22.5	22.5
J. Doolan ⁽⁸²⁾	NaCl	CaCl ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃	BaCl ₂	KCl	KBr
	40	0.3	0.04	0.3	35	35
						60

Im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren merkt man hier eine enorme Abweichung. Als Grund dafür muss man zuerst an die Verschieden-

(82) *J. Phys. Chem.*, **29** (1925), 183.

heit in der Herstellungsmethodik denken, da mein Sol durch rein mechanische Dispergation hergestellt ist, dagegen die anderen durch chemische Reduktion zubereitet sind. In Anbetracht dieser Verschiedenheit müsste mein Sol eigentlich viel empfindlicher gegen Elektrolyte sein, da praktisch keine stabilisierenden Beimengungen vorhanden sind. Aber in Wirklichkeit ist das Gegenteil der Fall, und zwar sind bei meinem Sol die Koagulationswerte etwa 50-100 mal grösser als bei den anderen. Ich möchte deshalb die grossen Abweichungen in diesem Fall hauptsächlich auf die Verschiedenheit der Sol-Konzentrationen und des Alters zurückführen. Wie bekannt, kann man zu dem, die Koagulation bestimmenden Faktor, ausser den Eigenschaften der Kolloidteilchen selbst, noch die Sol-Konzentration und das Alter der Sole zählen. Der Zusammenhang zwischen Koagulation und Sol-Konzentration wurde schon oft untersucht, aber von den Autoren, wie z.B. Freundlich⁽⁸³⁾, Kruyt⁽⁸⁴⁾, Burton und Bishop⁽⁸⁵⁾ sowie S. Gosch und N. Dhar⁽⁸⁶⁾, sind immer noch voneinander verschiedene Resultate erhalten worden und verschiedene Erklärungen gegeben. Daraus muss man schliessen, dass diese Abhängigkeit sich nicht auf eine einheitliche, einfache Regel bringen lässt und nach der Natur des Sols und der Kolloidteilchen in jedem einzelnen Fall besondere Erklärungen gefunden werden müssen.

Meinen Fall möchte ich einfach so erklären, dass die Teilchen vielleicht in Form von Folien suspendieren, wie die ultramikroskopische Untersuchung annehmen lässt, und ausserdem ist die Konzentration so klein im Vergleich mit anderen, chemisch hergestellten Solen, dass sich die kritische Koagulations-Konzentration erst bei viel grösseren Werten sicher feststellen lässt. Dazu darf man auch nicht den Einfluss der Wärme-Konvektion ausser acht lassen, die immer Schwierigkeiten beim Beobachten kritischer Koagulationskonzentrationen bringt. Die Koagulationsabhängigkeit von dem Alter der Sole wurde von S. Gosch und N. Dhar⁽⁸⁷⁾ untersucht. Es ist ganz klar, dass etwaige Abhängigkeit zwischen ihnen vorhanden ist. Und es ist selbstverständlich nicht möglich, alle Fälle einheitlich zu behandeln, denn so scheint es sich z.B. bei As_2S_3 -Sol im Alter nur um die Grenzflächenbedingungen zu handeln, wohingegen bei den Solen der Metallhydroxyde, wie z.B. Eisenhydroxydsol, die Kolloidteilchen selbst den Einfluss des Alters zu erleiden scheinen⁽⁸⁸⁾. Von der Tatsache aus, dass mein Se-Sol, obwohl es keine Zusatz-

(83) H. Freundlich, *Z. physik. Chem.*, **44** (1903), 129.

(84) H. Kruyt u. V. Spek, *Kolloid-Z.*, **25** (1919), 11.

(85) Burton u. Bishop, *J. Phys. Chem.*, **24** (1920), 701; **25** (1921), 517.

(86) S. Gosch u. N. Dhar, *Kolloid-Z.*, **36** (1925), 137 (Zusammenfassung).

(87) *Kolloid-Z.*, **36** (1925), 134; *J. Phys. Chem.*, **30** (1926), 1564.

(88) H. Weiser u. W. Milligan, *J. Phys. Chem.*, **39** (1935), 26; J. Böhm, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **149** (1925), 210; *Kolloid-Z.*, **42** (1927), 276.

Substanz enthält, vom Altern kaum beeinflusst wird, was seine Beständigkeit in Farbtönen und der sehr geringe Bodensatz usw. beweisen, möchte ich die Koagulationsanomalie wohl hauptsächlich auf die Konzentration und die Struktur der Se-Teilchen selbst zurückführen. Zusammenfassend möchte ich bei Se-Sol darauf hinweisen, dass dasselbe, obwohl es hydrophob ist, nicht nur von sich selbst aus ohne besonderen Stabilisator beständig ist, sondern dass es auch gegen Elektrolyte sehr unempfindlich ist. Hierbei darf man nicht vergessen, dass mein Se-Sol durch Schütteln beständig und auch konzentrierter geworden ist, was sonst umgekehrt d.h. koagulierend wirkt⁽⁸⁹⁾. Daraus kann man vermuten, dass das Selen mit Selenwasserstoff, der bei der Explosion entstanden ist, und mit in Wasser gelöst vorhandenen Gasen, wie z.B. Sauerstoff, etwaige stabilisierend wirkende, chemische Verbindungen ergeben hätte.

Die Untersuchung der Feinstruktur der Kolloidteilchen dieses Sols wird uns eine interessante Aufgabe bleiben.

(c) **Elektrolytkoagulation von Schwefel-Sol.** Obwohl die S-Sole, durch unsere Methode hergestellt, ziemlich unbeständig waren, und zwar nur eine Lebensdauer von 8-15 Tagen hatten, wurden die Koagulationsversuche mit frisch hergestellten Solen, durch 5 mal wiederholte Explosionen, ausgeführt. Für die vollständige Koagulation, die 1/2 bis 1 Tag dauerte, wurden die folgenden Koagulationswerte erhalten.

Tabelle 22.

	NaCl	CaCl ₂	AlCl ₃	BaCl ₂	BaBr ₂	BaI ₂	CeCl ₃
Sata	17.5	2.25	0.045	2.25	2.30	2.30	—
Freundlich ⁽⁹⁰⁾	34.0	3.8	—	3.6-2.6	—	—	0.1-0.2

Zum Vergleich wurden die Koagulationswerte, die von H. Freundlich an v. Weimarn'schem S-Sol festgestellt sind, angegeben. Er weist darauf hin, dass die Differenz der Koagulationswerte von der Schwefel-Konzentration als auch von der Alkoholmenge nicht viel ausmacht. Die Koagulationswerte meines Sols für alle Elektrolyte verschiedener Wertigkeiten sind etwa zweimal kleiner als die der v. Weimarn'schen. Daraus könnte man vermuten, dass dieses Sol viel mehr hydrophobe Eigenschaften aufweist als das v. Weimarn'sche. Ob für deren Ursache entweder der Umstand, dass Schwefel in viel

(89) „Kapillarchemie“, Bd. II, S. 154.

(90) *Kolloid-Beihefte*, **16** (1925), 238.

reinerem Zustand im Wasser dispergiert worden ist, oder dass Schwefel, von starkem Erhitzen unter Druck und plötzlichem Abkühlen, in anderer Modifikation als der von v. Weimarn'schen sich befindet, verantwortlich ist, kann man nicht sicher sagen. Das Eintreten grünlich-gelber Farbtöne in den ersten 5-10 Minuten nach der Explosion dürfte diese Vermutung unterstützen.

Schlusswort.

Bei den umstehend ausgeführten, kolloidsynthetischen Untersuchungen durch die neue Methode der Kolloidsynthese mittels Dampfexplosion, habe ich mich mit den am leichtesten dispergierbaren Substanzen, wie Quecksilber, Schwefel und Selen beschäftigt, insbesondere mit der Anwendbarkeit, den Ausführungseinrichtungen und Eigenschaften so hergestellter, disperser Systeme. Durch eine nur kleine Verbesserung an den Einrichtungen, die immer noch keine besonderen Geräte, als nur gewöhnliche Laboratoriumsmittel verlangen, konnte ich die Anwendbarkeit dieser Methode bei Quecksilber vom Siedepunkt 357° C. bis auf das Selen mit einem Siedepunkt von 688° C. erhöhen, dessen Kolloiddispersation ich mit einer provisorischen Einrichtung noch nicht erfolgreich ausführen konnte. Diese Tatsache zeigt uns das zukünftige Entwicklungsbereich dieser Methode, durch die man nur durch die Erhöhung des Dampfdrucks die Kolloiddispersation verschiedener Substanzen erreichen kann. Dass der wichtigste Punkt dieser Methode, deren Theorie schon früher bekannt war, auf der Verwirklichung derselben in der Praxis beruht, habe ich schon erwähnt. Außerdem ist es auch durch meinen Versuch bestätigt, dass noch ein anderer wichtiger Punkt, besonders aus praktischen Gründen, die Reinheit der, durch diese Methode hergestellten Sole ist. Von den nicht immer reproduzierbaren Resultaten dieser Methode, die ich anfangs bei den vorläufigen Versuchen noch nicht erklären konnte, war ich bei weiteren Versuchen imstande festzustellen, dass sie durch zufällige Verunreinigungen verursacht wurden. Außerdem erhielt man dabei noch die Bestätigung, dass keine dispersen Systeme ohne Stabilisator stabil bleiben können, ganz gleichgültig, ob er besonders hinzugefügt oder während der Dispersation entstanden ist. Da es bei der bisherigen Dispersationsmethode, unabhängig davon, ob die chemisch, elektrisch oder mechanisch ist, fast unmöglich ist, die Verunreinigungen ganz und gar auszuschalten, weiss man noch nichts Genaues über die Stabilisatorwirkung und ihren Mechanismus. Meine neue Dampfexplosionsmethode weist in diesem Punkt einen grossen Vorteil auf, unter der Voraussetzung, dass die dispergierende Substanz die Hitze und den Druck einiger Atmosphären ertragen kann, wie Quecksilber usw. Dann ist beim Moment der Explosion, obwohl der hocherhitzte Dampf mit dem Dispersionsmittel in

Kontakt kam, eine Zersetzung oder das Entstehen neuer Verbindungen durch diesen Kontakt kaum möglich, weil die Menge kalten Dispersionsmittels unendlich grösser ist, als der hoherhitzte Dampf, und die Dampfkondensation sich fast momentan vollzieht, sodass währenddessen eine chemische Verbindung der Hitze wegen nicht möglich ist; natürlich ist es eine andere Frage, ob hier eine Oberflächenreaktion zwischen kondensiertem Dampf und Dispersionsmittel stattfindet. Hierbei konnte man annehmen, dass eine ideale Dispergation einer reinen dispergierenden Substanz in reinem Dispersionsmittel geschehen ist. Also konnte man durch diese Methode hoffen, den Mechanismus des Stabilisierens zu studieren. Einige Versuche, die ich mit Quecksilber disperser Systeme und mit Natriumsulfid bzw. Natriumjodid als Stabilisator ausgeführt habe, dürften eine Richtung dieses Studiums zeigen.

Was die Eigenschaften der, durch diese Methode hergestellten, Sole betrifft, so möchte ich zuerst darauf hinweisen, dass es typisch hydrophob sind. Die Sole, die eine verhältnismässig kleine Menge von Stabilisatoren enthalten, wie Hg-3 oder Hg-4, stellen besonders diese Tatsache dar, im Hinblick auf die Gültigkeit der Theorie von Whetham. Das bringt uns die Vermutung nahe, dass diese Sole durch die Adsorption von Komplex-Ionen stabilisiert worden sind, die bei der Explosion durch Oberflächenreaktion zwischen dispergierender Substanz und vorhandenem Stabilisator entstanden sind.

Hg-2, welches mit konzentrierterem Stabilisator hergestellt ist, weist besondere Eigenschaften auf. Nämlich erstens, zeigt es eine viel merklichere hydrophile Natur als die anderen Sole; zweitens ähnelt es stark dem Sol, das aus einer, als reiner Stabilisator zu betrachtenden, Substanz entstanden ist, in diesem Fall ist es nämlich mein mit Na_2S stabilisiertes Hg-2 (wirklich stabilisierende Substanz ist natürlich HgS) und reines HgS-Sol nach Wissinger, wie ich im anderen Kapitel schon erwähnt habe. Daraus schliesst man, dass dieses Hg-2-Sol schon vollkommen mit HgS an der Oberfläche umhüllt ist. Hier hat man es mit drei interessanten Sorten von Solen zu tun, nämlich

- (1) Hg-3 : Hg-Sol mit adsorbierten Hg-Sulfiden stabilisiert,
- (2) Hg-2 : Hg-Sol mit Hg-Sulfiden umhüllt stabilisiert,
- (3) HgS-Sol: Nach Wissinger aus reinem HgS entstanden.

Die vergleichende Untersuchung dieser drei Arten von Solen gibt uns einen interessanten Versuchsgegenstand, um den Stabilisator-Mechanismus aufzuklären, dessen Weg man nur durch meine neue Dampfexplosionsmethode finden kann.

Unser Selen-Sol weist auch merkwürdige Eigenschaften auf, nämlich erstens lässt es sich nicht besonders gut stabilisieren durch Zusatz gewöhnlicher, hydrophiler Schutzkolloide, wie z.B. Gelatine, „Gum-Acacia Merck“

usw., wie die anderen Sole⁽⁹¹⁾, und zweitens ist es sehr beständig gegen Elektrolyte, obwohl kein besonderer Stabilisator zugesetzt wurde, sondern nur durch Schütteln stabilisiert wurde. Da wir durch diese Methode wegen der unvollkommenen Einrichtungen noch nicht genug konzentriertes Sol erhalten konnten, habe ich diese Anomalie einfach mit der, durch Wärmekonvektion verursachten Unklarheit des Koagulationsendpunktes, erklärt. Und es ist auch sehr leicht möglich, wenn man bedenkt, dass das Selen ein spezifisches Gewicht von 4.5 besitzt, im Vergleich mit dem 13.59 von Quecksilber. Aber ich möchte noch darauf aufmerksam machen, dass das Selen-Sol in nicht so grossen sichtbaren Flocken wie die Hg-Sole, sondern in sehr feinen, mikroskopischen Flocken abgesetzt war. Es ist wohlbekannt, dass die Koagulation im Allgemeinen in zwei Stufen vor sich geht, nämlich durch langsame und durch rasche Koagulation⁽⁹²⁾, von denen erstere als ein viel komplizierterer Vorgang zu bezeichnen ist, als die letztere. Da die langsame Koagulation mit der elektrischen Entladung der Kolloid-Teilchen und dem darauffolgenden wirksamen Zusammenstoss zu tun hat, woraus Teilchen bestimmter Grösse erwachsen, die von der Erdbeschleunigung abgesetzt werden, muss man die Koagulationsanomalie unserer Se-Sole auch als eine Art verwickelter Koagulation betrachten. So möchte ich konstatieren, dass dieses Se-Sol ein sehr grosses Gebiet der langsamten Koagulation aufweist, worüber man, zwecks näherer Erklärung, noch weitere Forschungen anstellen muss.

Zusammenfassung.

- (1) Eine neue Methode der Kolloidsynthese, nämlich die Dampfexplosionsmethode, die die Kolloiddispergation durch die Explosion der Dämpfe dispergierender Substanzen im Innern der Dispersionsmittel gestattet, ist ausführlich untersucht worden.
- (2) Die kolloiddispersen Systeme von Quecksilber, Schwefel und Selen wurden auf diese Art und Weise hergestellt.
- (3) Die Bedingungen, um stabile, konzentrierte, disperse Systeme zu erhalten, wurden auf folgende Gesichtspunkte hin untersucht :
 - (a) Apparate und Einrichtungen,
 - (b) zur Explosion nötige Menge der dispergierenden Substanzen,
 - (c) Abhängigkeit der Sol-Konzentrationen von der Zahl der Explosionen,
 - (d) Vorhandensein des Stabilisators und andere Verunreinigungen,
 - (e) Einfluss von Licht auf die Stabilität.

(91) A. Gubtier, *Kolloid-Z.*, **31** (1922), 33; **32** (1923), 255; **33** (1924), 35, 334.

(92) R. Zsigmondy, *Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen*, 1, a (1917); „Kapillarchemie“ Bd. II, S. 140.

(4) Bei Quecksilber wurde es bestätigt, dass es ohne Stabilisator unmöglich ist, ein stabiles, disperses System zu erhalten.

(5) Natriumsulfid und Natriumjodid wurden als stabilisierend wirkend gefunden; deren Wirksamkeit weist ein Maximum zwischen bestimmten Konzentrationsgebieten auf, wie es die Theorie von v. Weimarn verlangt; dagegen war die Wirkung von Natriumsulfit nicht nur stabilisierend, sondern auch koagulierend.

(6) Es wurde ferner bestätigt, dass es unmöglich ist, Schwefel in rein hydrophobem Zustand in stabilem, kolloiddispersem System zu dispergieren, wie durch andere Methoden auch gezeigt wurde.

(7) Bei Selen wurde gefunden, dass man durch einfaches Maschinen-Schütteln ein stabiles, disperses System erhalten kann.

(8) Die kolloidchemischen Eigenschaften der erhaltenen dispersen Systeme wurden untersucht, und zwar wurden:

- (a) Mikro- und ultramikroskopische Untersuchungen angestellt,
- (b) die Viskosität und die Oberflächenspannung studiert,
- (c) die elektrophoretische Untersuchungen und Koagulationsversuche ausgeführt.

(9) Durch vorher genannte Untersuchungen wurde bestätigt, dass diese dispersen Systeme durchschnittlich typisch hydrophob sind.

(10) Nur mit 0.01 mol Na_2S stabilisiertes Hg -Sol weist mehr hydrophile Eigenschaften auf. Und durch seine grossen Koagulationswerte und durch die Ähnlichkeit von diesem Sol mit HgS -Sol in seiner Farberscheinung wurde festgestellt, dass das Sol vielleicht mit HgS umhüllte Teilchen enthält.

(11) Das Selen-Sol weist auch eine Anomalie in seiner Unempfindlichkeit gegen Elektrolyte auf, obwohl es keinen besonderen Stabilisator enthält und es wurde vermutet, dass deren Ursache mit der Sol-Konzentration und dem Alter der Sole im Zusammenhang steht.

(12) Zum Schluss wurde darauf aufmerksam gemacht, dass diese Methode, die die reine Dispergation in reinem Dispersionsmittel gestattet, zur Untersuchung des Mechanismus des Stabilisierens eine neue Richtung zeigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. P. P. von Weimarn (geb. 1879, gest. 1935) in Verehrung und Dankbarkeit gedenken, da er in seinen letzten fünf Lebensjahren mir nicht nur bei vorliegender Arbeit, sondern auch bei allen meinen kolloidwissenschaftlichen Studien, in liebenswürdiger Weise mit Rat und Tat zur Seite stand. Ich werde dem grossen Forscher stets treue ehrende Erinnerung bewahren und kann nicht umhin, meinem Bedauern Ausdruck zu verleihen, dass es mir nicht vergönnt war, ihm dieses Werk persönlich vorlegen zu können.

Herrn Professor Dr. J. Sameshima danke ich herzlichst für sein reges Interesse und seine freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität
zu Osaka und Schiomi-Institut für physikalische
und chemische Forschung.*
