

Über die unregelmässige Reihe der kolloiden Lösungen durch Elektrolyten. II. Untersuchung an Mastix-Sol.

Von Naoyasu SATA und Sigeru ITÔ

(Eingegangen am 1. Juni 1940.)

(1) **Einleitung.** Um den Mechanismus des Stabilisierens (Pep-tisierens) und Koagulierens der kolloiden Lösungen klar zu machen haben wir angefangen die sogenannte „unregelmässige Reihe“ bei der Koagulation eingehend systematisch zu untersuchen.

Einfachheitshalber wurde zuerst die unregelmässige Reihe von HgS-Sol durch AgNO_3 studiert.⁽¹⁾ Bekanntlich gibt es noch eine Reihe der kolloiden Lösungen, wie z.B. die Sole von Mastix, Pt, Au, u.s.w., welche auch unregelmässige Reihe durch Zusatz hochwertiger Elektrolyten wie Eisen- bzw. Aluminiumchlorid⁽²⁾ vor sich zeigen. Da diese Elektrolyten selbst schon die Tendenz haben, unter bestimmten Bedingungen, durch Hydrolyse, sich in kolloider Lösungen betreffender Oxyde zu ver-wandeln,⁽³⁾ lässt es sich vermuten, dass die unregelmässige Reihe in diesen Fällen nicht nur einfach als gegenseitige Wirkung zwischen kolloiden Teilchen und aktiven Ionen zu behandeln sei, sondern man müsste durch Hydrolyse entstandene Kolloidteilchen auch in Rücksicht nehmen. Gerade deswegen, wurden diese Gegenstände bis jetzt bei Seite gelassen. Mit der Fortschreitung der Untersuchung an HgS-Sole, ist aber uns allmählich erwünscht die unregelmässige Reihe dieser Art parallel zu untersuchen. Nachstehend wird der Versuch von der un-regelmässigen Reihe des Mastix-Sols durch FeCl_3 berichtet.

(2) **Versuchsmaterial und Versuchsanordnung.** Der käufliche Mastix ist gelbbraunes halbdurchsichtiges Harz, welche in Körnern von 3–5 mm Durchmesser geliefert wird. Auf einer gewogenen Menge des Harzes fügt man absoluten Äthylalkohol zu. Es löst sich nicht vollkom-men im Alkohol, sondern man erhält eine klare gelbe Lösung mit weisse klebrige kautschukartige Masse, welche ungelöst am Boden bleibt. Nach dem Filtrieren wird 200 ccm dieser alkoholischen Lösung im 1 Liter destillierten Wasser unter ständigem Umrühren dispergiert. So wird das Mastix-Sol dargestellt, welches, wie wohl bekannt, milchweiss un-durchsichtig in Aussicht und orange-rot in Durchsicht ist. Das Eisen-chlorid ist ein E. Mercksches Präparat " $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert, zur Analyse." Zum Koagulationsversuch haben wir 0.1, 0.01 und 0.001 Mol./Lit.-Lösungen benutzt, welche unmittelbar durch Wägung separat hergestellt sind. Das Wasser ist ein zweimal destilliertes Leitfähig-

(1) N. Sata u. Y. Niwase, *Kolloid-Z.*, **84** (1938), 314.

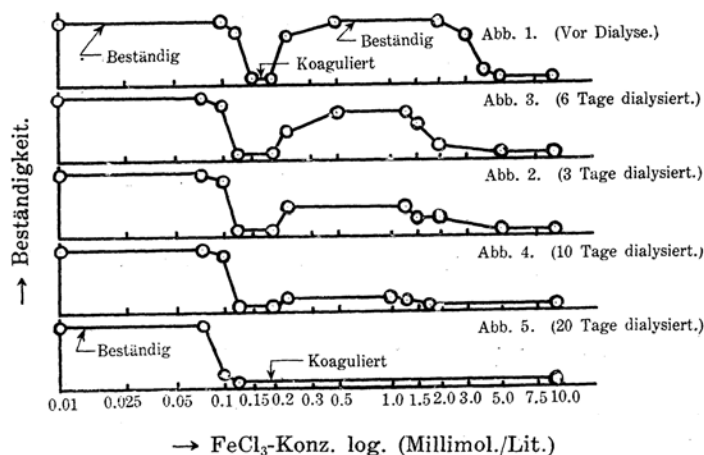
(2) H. Bechold, *Z. physik. Chem.*, **48** (1904), 418; H. Buxton u. P. Schaffer. *ibid.*, **57**, (1907) 59; H. Buxton u. O. Teagüe, *ibid.*, **57** (1907), 72; H. Mayanagi, *Kolloid-Z.*, **39** (1926), 319.

(3) H. Freundlich, *Kapillarchemie*, Bd. II (Leipzig, 1932) S. 270.

keitswasser⁽⁴⁾ und um die gelöste Gase auszutreiben wurde es vor dem Gebrauch nochmals ausgekocht. Trotzdem wird nur die 0.01 mol-Lösung durch Hydrolyse nach 2 Tagen schon trübe, während die 0.1 und 0.001 mol-Lösung immer unverändert bräunlich vollkommen klar blieben:

(3) **Beziehung zwischen unregelmässiger Reihe und Sol-Reinheit.** Die Koagulationsversuche wurden mit 5.0 ccm Sol und 5.0 ccm Salzlösungen verschiedener Konzentrationen ausgeführt.

Die nach oben erwähnter Weise hergestellte Mastix-Suspension ergibt schon ohne Reinigung die Koagulationskurve unregelmässiger Reihe. Da sie durch beigemengte Elektrolyten oder andere fremde Substanzen stark abhängig ist,⁽¹⁾ haben wir die Änderung der Koagulationskurve durch fortlaufende Reinigung durch Dialyse nachfolgt. Die Dialyse wurde gegen destilliertem Wasser mit Membran von Schweinblase ausgeführt. Während ersten einigen Tage ist das Cl-Ion in Aussenflüssigkeit deutlich nachweisbar. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 1–5 zusammengestellt. Die Abszisse ergibt die FeCl_3 -Konzentration in logarithmischem Mass und auf Ordinate wird die Sol-Beständigkeit übertragen.



Die Koagulationswerte (in Millimol/Lit.) des Sols mit Chloride verschiedener Kationen vor und nach der Dialyse sind in Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1.

	Sol- Konz. (gr./Lit.)	NaCl	CaCl ₂	AlCl ₃
Vor Dialyse	6.8	20	4	0.4
Nach Dialyse Von 22. Tage	6.2	125	10	0.4

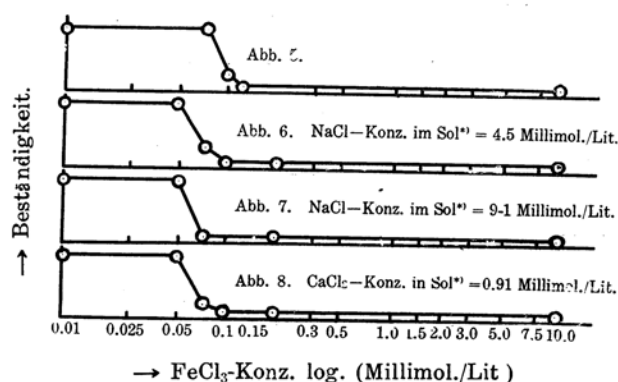
(4) N. Sata, *Kolloid-Z.*, **71** (1935), 49; R. Bourdillon, *J. Chem. Soc. London*, **1913**, 791.

Also die unregelmässige Reihe verschwindet sich durch die Dialyse von etwa 20 Tage und die Koagulationskurve geht zu einer gewöhnlichen Kurve mit einzigem Koagulationspunkt über. (Siehe Abb. 1 und 5).

Daraus könnte man schliessen, dass die unregelmässige Reihe in diesem Falle durch etwaige dialysierbare Substanz verursacht wird.

(4) **Über die Wirkung von Elektrolyten.** Wir haben eben gefunden, dass die unregelmässige Reihe von Mastix-Sol einfach durch Dialyse vernichtet wird. Als dialysierbare Substanzen kommen vorerst die anorganische Elektrolyten in Frage. Die Zunahme der Koagulationswerte nach der Dialyse (Tabelle 1) unterstützt auch die Tatsache, dass im Sol eine merkbare Menge der Elektrolyten vorhanden ist. Weil wir schon während der Dialyse, die Cl-Ionen nachgewiesen haben, wurde der Einfluss derselben auf die unregelmässige Reihe demnächst untersucht.

Zu diesem Zwecke, haben wir zu einem dialysierten Sol einige Fraktionen des Koagulationswertes entsprechende Menge der Chloride (d.h. die Sol-Beständigkeit nicht störende Menge) zugefügt und danach die unregelmässige Reihe mit FeCl_3 geprüft. Die erhaltene Koagulationskurven sind fast unverändert wie vor dem Salzzusatz d.h. das Vorhandensein der Chloride hilft nicht das Auftreten der unregelmässigen Reihe. Abb. 6, 7, und 8 ergeben die Resultate. Abb. 5 ist zum Vergleich nochmals angegeben.

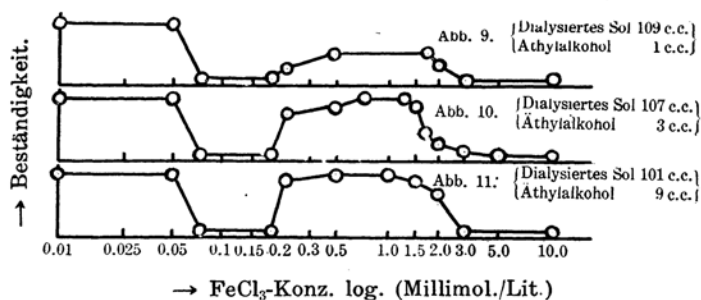


*) Die salzhaltige Sole sind folgendermassen hergestellt: Zuerst konzentriert man im H_2SO_4 -Exsikkator das dialysierte Sol bis auf Hälfte Volumens. 55 cc n dieses konzentrierten Sols wurde dann mit derselben Menge des Wassers bestimmter Salzkonzentration verdünnt.

(5) **Über den Einfluss des Lösungsmittels.** Oben ausgeführter Versuch zeigt uns, dass im Sol vorhandene Elektrolyten mit der unregelmässigen Reihe unmittelbar nicht zu tun haben. Die eingehende Überlegung lässt uns darauf erinnern, dass das hier zum Versuch angewandte Sol durch Wechseln des Lösungsmittels⁽⁵⁾ hergestellt ist und zwar das Dispersionsmittel nicht reines Wasser, sondern etwa 10% Äthylalkohol beigemischt ist. Dann müsste man überlegen, dass der Alkohol obwohl

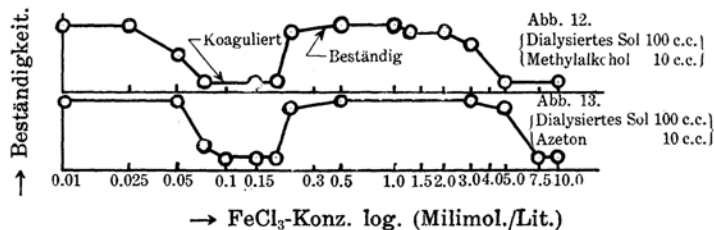
(5) P. P. von Weimarn, Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes, S. 202 (Dresden und Leipzig, 1923); *Kolloid-Z.*, 8 (1911), 216.

er kein Elektrolyt ist, die Dialyse-Membran ohne Schwierigkeit durchgehen kann. So haben wir nun versucht die unregelmässige Reihe mit dialysiertem Sol, unter Zufügen verschiedener Menge von Äthylalkohol, zu prüfen. Wie aus den Abb. 9, 10 und 11 zu sehen ist, tritt die durch Dialyse verschwindete unregelmässige Reihe durch Zusatz des Alkohols wieder auf.



Jetzt ist es uns soweit klar, dass die der unregelmässigen Reihe verantwortliche dialysierbare Substanz in diesem Falle nicht ein Elektrolyt, sondern der Äthylalkohol ist.

(6) **Versuche mit anderen Lösungsmitteln.** Wie oben bestätigt, zur unregelmässigen Reihe des Mastix-Sols, der als Lösungsmittel benutzte Äthylalkohol spielt eine wichtige Rolle. Aber vom kolloidchemischen Standpunkt aus, hat der Alkohol dabei nur die Bedeutung als ein Lösungsmittel, welches das Mastix löst und mit Wasser leicht mischbar ist, und so die Kolloidsynthese durch Wechseln des Lösungsmittels erzieht. Dann ist es ohne weiteres interessant zu prüfen, ob andere Lösungsmittel, welche zur Herstellung des Mastix-Sols brauchbar sind, auch dasselbe Resultat ergeben würden. Nach dieser Ansicht, haben wir mit Alkohol-varianten Lösungsmitteln, namentlich Methylalkohol und Azeton den ähnlichen Versuch angestellt. Unter Anwendung dieser Lösungsmitteln erhält man gleicherweise die beständige Mastix-Sole, wie mit Äthylalkohol. Sie ergeben auch die unregelmässige Reihe, welche durch Dialyse verschwindet und durch Zufügen betreffendes Lösungsmittels wiederhergestellt wird. Die Ergebnisse sind in Abb. 12 und 13 veranschaulicht.



(7) **Schlussbemerkung.** Im Gegenteil zu HgS-Sol, bei welchem die unregelmässige Reihe unerwartet kompliziert vor sich läuft,⁽¹⁾ haben

wir mit Mastix-Sol gefunden, dass durch einfache Dialyse und wieder-maliges Zugeben des Lösungsmittels, die unregelmässige Reihe ziemlich einfach umkehrbar vernichtet und wiederhergestellt werden können. Daraus folgt, dass die unregelmässige Reihe hier nicht nur durch Adsorption hochwertiger Elektrolyten verursacht wird, sondern dass die Eigenschaften der Teilchenoberfläche, wo die Adsorption stattfindet, noch wichtigere Faktoren sind. Von seiner Herstellungsweise müsste das Mastix-Sol als eine Art „Emulsoides Kolloid“ angenommen werden und zwar die Teilchen nicht allein aus reiner Mastix bestehen, sondern eine kleine Menge des als Lösungsmittel benutzten Alkohol noch darin festgehalten wird. Dann ist dabei eine sehr komplizierte Verteilung von Alkohol zwischen Teilcheninnere, dessen Oberfläche, und Dispersionsmittel zu erwarten, und welche zur Untersuchung der unregelmässigen Reihe vor allem berücksichtigt werden müsste. Die Adsorption der zugefügten Elektrolyten usw. kommt erst danach in Frage.

Die Untersuchung wird in dieser Richtung, parallel mit dem Versuch an HgS-Sol fortgesetzt.

Zusammenfassung.

(1) Die unregelmässige Reihe von Mastix-Sol durch FeCl_3 wurde untersucht.

(2) Das Sol ergibt nicht mehr die unregelmässige Reihe, wenn man es durch Dialyse auf etwa 20 Tage reinigt.

(3) Sie wird nicht wiederhergestellt durch Zusatz der Elektrolyten, welche in Aussenflüssigkeit der Dialyse gefunden worden sind.

(4) Sie wird aber einfach wiederhergestellt durch Zufügen des als Lösungsmittel benutzten Äthylalkohol.

(5) Die Alkohol-verwandte Lösungsmittel, wie z.B. Methylalkohol und Azeton ergeben auch gleiches Resultat.

(6) Daraus wurde konstatiert, dass zur unregelmässigen Reihe nicht nur die aktive Elektrolyten, sondern die Oberflächeneigenschaften der Teilchen selbst auch eine wichtige Rolle spielen.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität zu
OSAKA und SIOMI-Institut für physikalische
und chemische Forschung.*
