

Über die unregelmässige Reihe der kolloiden Lösungen durch Elektrolyten. V.⁽¹⁾ Über die Bedingung bei der Ausführung der Koagulationsversuche mit besonderer Berücksichtigung der Wirkung von Ultraschall.

Von Naoyasu SATA und Sigeru ITÔ.

(Eingegangen am 1. November 1941.)

(1) Einleitung. Der Koagulationsversuch ist, wie bekannt, ein sehr heikles Experiment, dessen Versuchsbedingungen und Ausführungsweisen von tausend Kleinigkeiten abhängig sind. Es verlangt ganz besondere Vorsichtsmassregeln, wenn man eine reproduzierbare Regelmässigkeit erwartet, wie in unserem Fall der Untersuchung der unregelmässigen Koagulationsreihe. Schon allein wie die Kolloid- und Elektrolyt-Lösung gemischt und umgerührt wird, kann die Koagulationserscheinung bedeutend beeinflussen. Ein zu kräftiges Umrühren oder Schütteln erniedrigt die Koagulationswerte immer sehr stark. Viele Kolloid-Lösungen haben die Tendenz sich automatisch zu koagulieren durch

(1) N. SATA u. Y. NIWASE, *Kolloid-Z.*, **84** (1938) 314; N. SATA u. S. ITO, dieses Bulletin, **15** (1940), 271.

mechanisches Umrühren, ohne Elektrolytzusatz.⁽²⁾ Ausserdem, wenn es mit Umrühren oder Schütteln zu tun hat, muss man sich der Wirkung des Ultraschalls erinnern, welcher auch als eine Art der Erschütterung einer enorm grossen Schwingungszahl zu betrachten ist.⁽³⁾

Mit dem Fortschreiten der Untersuchung der unregelmässigen Koagulationsreihe von HgS-Sol, macht sich der Wunsch geltend, die Abhängigkeit der Versuchsbedingungen eingehend zu untersuchen. Nachstehend wurde diesbezüglich ein Versuch angestellt unter besonderer Berücksichtigung der Wirkung des Ultraschalls.

(2) Über die Bedingung beim Ausführen einzelner Koagulationsversuche. Bei Ausführung eines Koagulationsversuches ist vorerst das möglichst rasche und gleichmässige Mischen der Kolloid- und Elektrolyt-Lösung unumgänglich nötig. Das langsame Einströmenlassen der Elektrolyt-Lösung in Kolloid-Lösung aus Pipetten oder Büretten usw. sollte darum unbedingt vermieden werden. Deshalb empfehlen wir folgende Ausführungsweise. Die geeignete Menge der Kolloid- und Elektrolyt-Lösung misst man in separaten Probiergläschen. Dann wird die Flüssigkeitsmenge in einem Probiergläschen zum anderen auf einmal hineingegossen und durch sofortiges Umdrehen oder Schütteln eine innige Vermischung erreicht. Wie die Koagulationskurve des HgS-Sols mit AgNO_3 (unregelmässige Reihe) nach der Verschiedenheit der Ausführungsweise beeinflusst wird kann man aus Abb. 1 und 2 sehen.

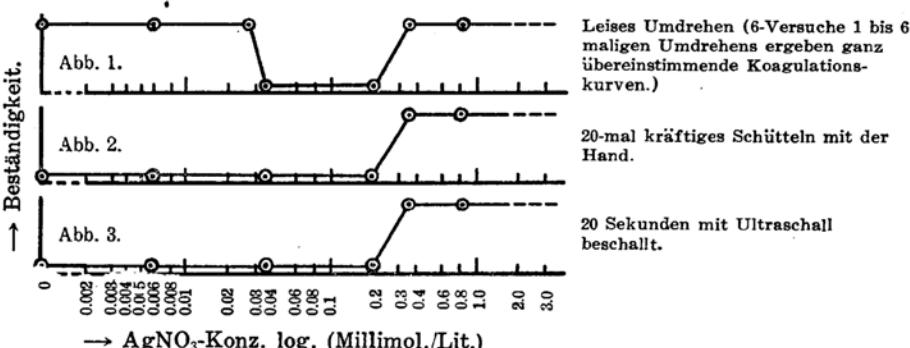


Abb. 1 zeigt, dass das Mischen durch vorsichtiges Umdrehen das beste reproduzierbare Resultat ergibt, wofür ein einmaliges oder höchstens mehrmaliges Umdrehen vollständig genügt. Dahingegen könnte das Mischen durch zu starkes Schütteln die Koagulationskurve ganz ändern, wie aus Abb. 2 ersichtlich ist. Hier möchten wir darauf hinweisen, dass durch das kräftige Schütteln in einem geschlossenem Gefäß nicht nur die einfache Vermischung der Flüssigkeiten verursacht, sondern durch Hin- und Herspritzen der Flüssigkeitsmasse gegen die Gefäßwand, eine Art

(2) H. Freundlich, Kapillarchemie, Bd. II, S. 218 (Leipzig, 1932); H. Freundlich u. S. B. Basu, *Z. physik. Chem.*, **115** (1925), 203; H. Freundlich u. H. Kroch, ebendort, **124** (1926), 155; H. Freundlich u. S. Loebman, ebendort, **139** (1928), 368; *Kolloid-Beih.*, **28** (1929), 391.

(3) N. Sata, Kagaku-Zikkengaku (Handbuch der Experimentalchemie) Series I, Bd. IV, S. 287 (Tokyo, 1940).

spontaner Schaumbildung hervorgerufen wird. Dabei könnte eine sehr grosse Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft entstehen, welche sicher den Koagulationsvorgang der Solteilchen stark beeinflussen würde.⁽⁴⁾

(3) Die Wirkung des Ultraschalls auf die Koagulationsvorgänge von HgS-Sol. Es ist auch eine bekannte Tatsache, dass die Schwingung des Ultraschalls die dispergierende und koagulierende Wirkung zu gleicher Zeit hervorrufen kann.⁽⁵⁾ In flüssigen Medien wird die Ultraschall-Dispergierung in manchen Fällen, wie z.B. an festen Substanzen, flockigen Niederschlägen, Gallerten, Flüssigkeiten usw. beobachtet. Dagegen wurde die Ultraschall-Koagulation in flüssigen Medien nur in begrenzten Fällen und zwar an Emulsionen und groben Suspensionen nachgewiesen. Mit anderen Worten ist sie an verhältnismässig grobdispersen Systemen, aber nicht in echt kolloid-dispersen beobachtet worden. Theoretisch gibt es keinen Grund dafür, dass die Ultraschall-Koagulation in echten kolloid-dispersen Systemen nicht stattfinden soll. Gelegentlich der Untersuchung der Versuchsbedingung bei der unregelmässigen Koagulation von HgS-Sol haben wir den Ultraschall-Einfluss auf diese Erscheinung geprüft.

Als Vorversuch wurde die Wirkung des Ultraschalls an einigen anderen Solen untersucht, welche durch Zusatz geeigneten Elektrolyts einigermassen im Zustand langsamer Koagulation künstlich gebracht worden sind.

Der Versuch wurde folgendermassen durchgeführt: Man begann mit einer gewöhnlichen Koagulationsmessung. Danach wurde der Inhalt jedes Probiergläschen halbiert. An eine Serie dieser Proben haben wir den Ultraschall für eine Minute lang beschaltet, während die andere Serie, als Kontrolle, ohne Beschallung stehen gelassen wurde.

Der Ultraschall-Effekt musste durch Vergleich beider Serien erkennbar sein. Da die ganze Koagulationskurve kaum beeinflusst wurde, haben wir, als Resultat, nur die Koagulationswerte angegeben, wie in Tabelle 1 ersichtlich ist.

Tabelle 1.

Sol und seine Ladung	HgS (-)	As ₂ S ₃ (-)	CdS (-)	Mastix (-)	V ₂ O ₅ (-)	Fe ₂ O ₃ (+)
Ausgangsmaterial	HgCl ₂	As ₂ O ₃	CdSO ₄	Alkohol-lösung	NH ₄ VO ₃	FeCl ₃ ·6H ₂ O
Herstellungs-Methode	Nach Winssinger			Wechsel des Lösungsmittels	Auswaschen	Hydrolyse
Ko. W. (*) ohne Beschallung	25	40	2.0	35	35	220
Ko. W. nach Beschallung	20	40	2.0	35	35	220

(*) Abkürzung des Koagulationswertes, der in Millimol./Lit. des Elektrolyts, (in diesem Fall, NaCl) angegeben wird.

(4) D. Deutsch, *Z. physik. Chem.*, **136** (1928), 374; auch (2).

(5) C. Bondy u. K. Söllner, *Trans. Farad. Soc.*, **31** (1935), 835; **32** (1936), 556; L. Bergmann "Der Ultraschall" S. 166, Berlin, (1938); auch (3).

Die erwartete Herabsetzung der Koagulationswerte durch Ultraschall-Beschallung konnten wir mit diesen Versuchsgegenständen nicht nachweisen.

Andererseits, bei der in Kapitel (2) geschilderten Untersuchung des Einflusses der Versuchsbedingungen über die unregelmässige Reihe des HgS-Sols, haben wir zufälligerweise eine eigenartige Ultraschall-Koagulation gefunden.

Nämlich, parallel dem Versuche des mechanischen Schüttelns, haben wir auch die Wirkung des Ultraschalls geprüft, und zwar nach Beendigung einer Serie des Vesuches der unregelmässigen Reihe, die die Koagulationskurve wie Abb. 1 ergab, haben wir jede Probe mit Ultraschall beschallt, nach denen die Koagulationskurve wie Abb. 3 verändert wurde. Hier muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Koagulationskurve nach Ultraschall-Beschallung mit der nach Handschütteln ganz übereinstimmend ist. Das ist unsere erste Erfahrung, dass der Ultraschall bei typischem kolloid-dispersen System die Koagulation verursacht hat. Diese Koagulation findet allerdings in der Umgebung sehr kleiner Elektrolyt-Konzentrationen (vor dem 1-Koagulationsgebiet der unregelmässigen Reihe) statt; während der letzte, endgültige Koagulationspunkt dagegen durch Ultraschall-Beschallung ganz unbeeinflusst bleibt, wie die Untersuchungen der Tabelle 1 auch der Fall waren.

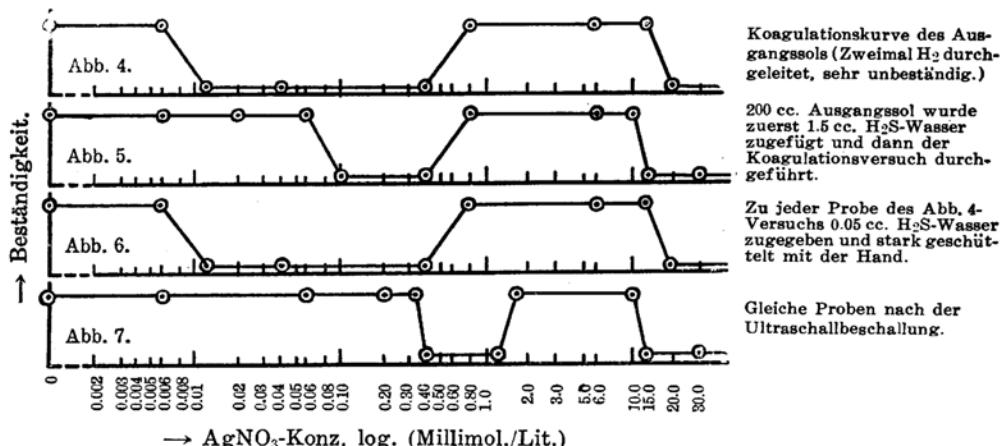
(4) Die peptisierende Wirkung des Ultraschalls bei der unregelmässigen Reihe von HgS-Sol. Wir dürfen hier nicht versäumen, die peptisierende Wirkung des Ultraschalls an HgS-Sol hinzuzufügen, die wir auch bei der Untersuchung der unregelmässigen Reihe dieses Sols gesehen haben.⁽⁶⁾ Dabei wurde gezeigt, dass mit zunehmendem H₂S-Gehalt des Sols, die Beständigkeitszunahme und das Schmälerwerden des 1-Koagulationsgebietes der Koagulationskurve nachzuweisen ist. In diesem Versuch wurde das H₂S-Wasser zuerst zum Sol zugefügt, die Koagulationsmessung erfolgte dann. Um die Umkehrbarkeit dieses Experiments zu prüfen, haben wir noch folgenden Versuch angestellt.

Man beginnt mit dem gewöhnlichen Koagulationsversuch an H₂S-armem, unbeständigem HgS-Sol, welcher wie sonst die unregelmässige Reihe aufweist. Nach diesem Versuch haben wir in jedem Reagenzgläschen 0.05 ccm. H₂S-Wasser (1.5 c.c./200 ccm. Sol entspricht.) zugegeben und den H₂S-Effekt beobachtet. Der prinzipielle Unterschied dieses Versuches mit dem vorhergehendem liegt darin, dass der koagulierende Elektrolyt zuerst und der stabilisierende H₂S nachher hinzugefügt ist. Also in diesem Fall war, nach H₂S-Zusatz, weder durch Umdrehen noch kräftiges Schütteln, gar keine Änderung bei jeder Probe zu erkennen, d.h. die Koagulationskurve bleibt unbeeinflusst. Wir haben zuletzt versucht, jede Probe mit Ultraschall zu beschallen. Erst dann konnte man den erwarteten H₂S-Effekt wahrnehmen.

Der Verlauf ist in Abb. 4, 5, 6 und 7 deutlich veranschaulicht.

Was in obigem Versuch zu beachten ist, ist dass der Ultraschall hier peptisierend wirkt, wohingegen das Handschütteln gar keine Wirkung

(6) N. SATA u. S. ITO, dieses Bulletin, **16** (1942), 4.



aufweist. Die Stelle, wo der Ultraschall seine Wirkung zeigt, ist wie immer das 1-Koagulationsgebiet.

(5) Erörterung. Dass der Ultraschall die gegenseitige koagulierende und peptisierende Wirkung theoretisch zu gleicher Zeit verursachen könnte, haben wir schon oft erwähnt.

In diesem Versuch konnten wir zum erstenmal mit gleichem kolloid-dispersen System von HgS die Ultraschall-Koagulation und Peptisation separat nachweisen. Weil aber die Annahme ganz auszuschliessen ist, dass der Ultraschall dort nur einseitig seine Wirkung gezeigt hat, sollen die Resultate folgenderweise verstanden werden, und zwar der Fall von Tabelle 1, dass der Ultraschall nicht ohne Wirkung war, sondern koagulierende und peptisierende Wirkung eben sich auskompensierten, und der Fall von Abb. 3 bzw. 7, dass der Ultraschall nicht einfach koagulierend oder peptisierend wirkt, sondern die koagulierende oder peptisierende Wirkung überwiegend war. Es lässt die Vermutung aufkommen, dass die Wirkung des Ultraschalls nicht nur einfach von der Ladung oder Dicke diffuser Schicht der Teilchen abhängig ist, sondern alle möglichen Einzelheiten der Oberflächenstruktur der Teilchen damit zu tun haben. Denn in oben ausgeführten Versuchen sind den Solen vorher die Elektrolyten zugesetzt worden und die Teilchen befinden sich jedenfalls im Zustande langsamer Koagulation. Wenn nun das Adsorptionsverhalten der Elektrolyten bei der Koagulation an den Solen ähnlich wäre, müssten auch durch die Ultraschall-Beschallung ähnliche Erfolge zu erwarten sein.

In Wirklichkeit ergibt der Ultraschall alle Möglichkeiten der Effekte, (d.h. koagulierende, peptisierende und neutrale) für deren Erklärung man die Eigentümlichkeit der Ultraschall-Wirkung an einzelnen Fällen anzunehmen braucht. Jedenfalls ist es sehr interessant, dass man nach Wahl der Versuchsbedingungen den Ultraschall zum koagulierenden oder peptisierenden Zweck willkürlich benutzen kann, was die Anwendungsmöglichkeit des Ultraschalls als ein neues Forschungsmittel für die Kolloidwissenschaft verspricht.

Durch die Untersuchung in dieser Richtung könnte man nicht nur den Mechanismus der Ultraschall-Wirkung aufklären, sondern umgekehrt auch erhoffen, die Oberflächenstruktur der Kolloidteilchen aus dem Ultraschall-Effekt zu verstehen.

Zusammenfassung.

(1) Es wurde der Einfluss verschiedener Versuchsbedingungen untersucht bei der Koagulationsmessung, unter besonderer Berücksichtigung der Ultraschall-Wirkung.

(2) Zur Koagulationsmessung ist das Mischen des Sols mit der Elektrolyt-Lösung durch leises Umdrehen des Probiergläschen am besten und ausreichend. Zu kräftiges Schütteln ruft manchmal unerwartete mechanische Koagulation hervor.

(3) An einigen gewöhnlichen Solen zeigt der Ultraschall gar keine Wirkung, trotzdem sie vorher durch Elektrolyt-Zusatz einigermassen in den Zustand der langsamem Koagulation gebracht worden sind.

(4) Bei der Untersuchung der unregelmässigen Koagulationsreihe von HgS-Sol haben wir gefunden, dass der Ultraschall ganz unmittelbar eine koagulierende bzw. peptisierende Wirkung ergeben können unter geeigneter Versuchsbedingung.

(5) Die Resultate sind von der gegenseitigen Wirkung koagulierender und peptisierender Elektrolyten stark abhängig.

(6) Es wurde darauf aufmerksam gemacht, dass die Untersuchung koagulierender und peptisierender Wirkung des Ultraschalls nicht nur sehr wichtig ist, um seinen Wirkungsmechanismus aufzuklären, sondern man könnte über die Oberflächenstruktur der Kolloid-Teilchen dadurch näheren Aufschluss erhalten.

*Chemischen Institut der Kaiserlichen Universität
zu Osaka und Siomi-Institut für physikalische
und chemische Forschung.*
