

Neben diesen zwei Faktoren muß auch die Gegenwart der Elektrolyte in den Solen in Betracht gezogen werden. Unabhängig von der elektrischen Neutralisation und der chemischen

Wechselwirkung flocken auch die Elektrolyte selbst die Sole. Damit wird der Kreis der gegenseitigen Flockung noch weiter gezogen.

## Über die Koagulation eines Eisenhydroxydsoles unter gleichzeitiger Einwirkung von zwei Elektrolyten.<sup>1)</sup>

Von W. Krestinskaja und O. Moltschanowa.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Pädagogischen Herzen-Instituts, Leningrad.)

(Eingegangen am 3. November 1931.)

Die Koagulation eines Sols unter gleichzeitiger Einwirkung zweier Elektrolyte ist von einer großen Zahl von Forschern bisher untersucht worden [wie z. B. von Linder und Picton<sup>2)</sup>, Freundlich<sup>3)</sup>, Weiser<sup>4)</sup>, Freundlich und Scholz<sup>5)</sup>, Freundlich und Cohn<sup>6)</sup>, Ghosh und Dhar<sup>7)</sup>, Dorfmann<sup>8)</sup>, Rabinerson<sup>9)</sup>, Tuorila<sup>10)</sup>, Mattson<sup>11)</sup> u. a.]. In einigen Fällen ist hinsichtlich der Einwirkung beider Elektrolyte eine gewisse Additivität beobachtet worden, jedoch ist auch bei einer Reihe anderer Versuche eine Abweichung hiervon festgestellt worden. In den ersteren Fällen machte sich ein Elektrolytzusatz notwendig, der die zuerst vorgesehene Menge bedeutend überschritt, in den anderen genügte dagegen ein geringerer Zusatz, um die Koagulation herbeizuführen.

Es ist von Linder und Picton beobachtet worden, daß bei der Koagulation durch gleichwertige Ionen gewöhnlich eine Additivität der Einwirkung stattfindet. Dagegen ergibt sich bei der Koagulation durch verschiedenwertige Ionen eine größere oder auch kleinere Abweichung von der Additivität. Diese Erscheinung wird als „Ionenantagonismus“ bezeichnet.

H. Weiser u. a. suchen diese Erscheinung durch die Einwirkung folgender Faktoren zu er-

klären: 1. Jedes koagulierende Ion beeinflusst die Adsorption des anderen. 2. Die stabilisierende Einwirkung wird hervorgerufen durch das mit dem Kolloid gleichgeladene Ion. — Ist der Einfluß dieser beiden Faktoren gering, so wird in der Einwirkung des Elektrolytzusatzes eine Additivität beobachtet, ist der Einfluß groß, und sei es auch nur für den einen Faktor, so zeigt sich eine gewisse Abweichung von der Additivität.

Ghosh und Dahr verteidigen energisch den Standpunkt, daß diese Abweichung von der Additivität auf der Adsorption des mit dem Kolloid gleichgeladenen Ions beruht. Diese Meinung teilen auch manche andere Verfasser. Gegen diese Theorie kann man jedoch zwei Einwendungen machen:

1. Die Anhänger dieser Theorie liefern keinen einzigen quantitativen Beweis für das wirkliche Vorhandensein der Adsorption eines gleichgeladenen Ions für diese Fälle.

2. Legt man die obige Theorie zugrunde, so kann man nichts voraussagen. Beruht nämlich diese Erscheinung auf der Adsorption des gleichgeladenen Ions, so entsteht die Frage: Warum wird das  $\text{Cl}^-$ -Ion im Falle  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  adsorbiert [Koagulation eines Schwefelsols nach Oden und eines  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Sols (Freundlich und Scholz)], und warum zeigt es keine Adsorption im Falle  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{HCl}$ ? Nur dann, wenn man tatsächlich keine Additivität feststellen konnte, zog man folgende Erklärung dafür heran: Augenscheinlich findet beim gleichgeladenen Ion eine Adsorption statt, die zur Stabilität des Sols führt.

Freundlich erklärt diese Erscheinung in anderer Weise. Nach ihm ist in diesem Falle, wie auch immer bei einer Koagulation, das entgegengesetzt geladene Ion maßgebend, aber die ganze Erscheinung hängt noch von den Hydratationseigenschaften dieses Ions ab, ein Faktor, der bereits von Wo. Ostwald<sup>12)</sup> für die Erklärung

<sup>1)</sup> Sprachlich überarbeitet von H. Erbring (Leipzig).

<sup>2)</sup> Linder und Picton, Journ. Chem. Soc. **67**, 63 (1895).

<sup>3)</sup> Freundlich, Ztschr. phys. Chem. **44**, 129 (1903).

<sup>4)</sup> Weiser, Journ. phys. Chem. **25**, 665 (1921).

<sup>5)</sup> Freundlich und Scholz, Kolloidchem. Beih. **16** (1922).

<sup>6)</sup> Freundlich und Cohn, Koll.-Ztschr. **39**, 28 (1926).

<sup>7)</sup> Ghosh und Dhar, Koll.-Ztschr. **34**, 262 (1924); **38** (1926); **44** (1928); Journ. phys. Chem. **29** (1926).

<sup>8)</sup> Dorfmann, Koll.-Ztschr. **46**, 186, 198 (1928).

<sup>9)</sup> Rabinerson, Koll.-Ztschr. **42**, 50 (1927).

<sup>10)</sup> Tuorila, Kolloidchem. Beih. **27**, 139 (1928).

<sup>11)</sup> Mattson, Kolloidchem. Beih. **14**, 227 (1922).

<sup>12)</sup> Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. **10**, 285, (1919); Koll.-Ztschr. **26**, 80 (1920).

von Koagulationsanomalien herangezogen wurde. Der Gebrauch von stark hydratisierten Ionen —  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$  — ruft eine Stabilisation des Sols hervor und steigert weitaus die Menge des zweiten Elektrolyten.

In unserer letzten Arbeit<sup>13)</sup> über die positive und negative Gewöhnungserscheinung bei der Koagulation eines Eisenhydroxydsols kamen wir zu dem Ergebnis, daß die Gewöhnungserscheinung an diesem Sol nur dann beobachtet wird, wenn die Koagulation durch leichthydrolysierbare Salze hervorgerufen wird, mit anderen Worten, die Gewöhnungserscheinung wird nur dann beobachtet, wenn die Koagulation tatsächlich nicht durch einen, sondern durch zwei Elektrolyte erfolgt. Es bildet sich während der Hydrolyse in der Lösung eine Säure oder ein Alkali, je nach der Art des Salzes. Die auf diese Weise entstandene Säure wirkt auf den Kern der Mizelle, indem sie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  teilweise in ein entsprechendes Salz verwandelt. Ist dies ein gut auflösbares Salz, so vergrößert sich der aktive Teil der Mizelle, und demnach auch die Solbeständigkeit. Entsteht bei der Hydrolyse ein Alkali, so übt das letztere auf die Mizelle eine entgegengesetzte Wirkung aus: der aktive Mizellenteil verkleinert sich, die  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Menge steigt innerhalb des Mizellenkerns, und das Sol verliert an Beständigkeit. Im Falle eines allmählichen Salzzusatzes bilden sich die schon verbrauchten Hydrolysenprodukte von neuem und befinden sich dann wieder in einer gewissen Wechselbeziehung mit der Mizelle; es macht sich daher an der Mizelle eine tieferere Veränderung bemerkbar, als im Falle, wenn bei der Koagulation

der ganze Salzzusatz auf einmal stattfindet. Ergab sich bei Elektrolyten eine saure Reaktion, so wurde die positive Gewöhnungserscheinung beobachtet, ergab sich eine alkalische Reaktion, so wurde die negative Gewöhnungserscheinung beobachtet. Eine solche Auffassung lieferte eine Erklärung auch für den Fall der Additivitätsabweichung bei der Koagulation der Sole durch Zusatz eines Elektrolytgemisches. Diese Erklärung wurde von uns am Schlusse der Abhandlung folgendermaßen zusammengefaßt: Das Fehlen der Additivität bei der Koagulation der Sole wird nur dann beobachtet werden, wenn einer der hinzugefügten Elektrolyte auf die Mizelle chemisch einzuwirken vermag und dadurch die Solbeständigkeit ändert.

Diese Behauptung erfordert jedoch experimentelle Prüfungen. Wird sie durch Versuche bestätigt, so kann der angeführte Standpunkt auch für die Analyse der von anderen Verfassern experimentell ermittelten Angaben gelten.

Das Eisenhydroxydsol wurde wie früher nach Krecke dargestellt. Seine Zusammensetzung entsprach 0,394 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 0,00149 g HCl im Liter.

Auf Grund unserer Auffassung war zu erwarten, daß die gleichzeitige Einwirkung eines Elektrolytenpaares — wie  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  und KCl oder  $\text{HNO}_3$  und KCl — eine Abweichung der Additivität hervorrufen müßte, und zwar eine Vergrößerung der für die Koagulation erforderlichen Elektrolytmenge. Wie auch in allen anderen Fällen nahm man 5 ccm des Sols und fügte den Elektrolyten tropfenweise hinzu (nach jedem Tropfen wurde der Inhalt geschüttelt).

Tabelle I.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ —1,85 n, KCl—0,3 n.

Tropfenzahl		Konzentration		Zustand des Sols nach einem Tage	KCl-Konzentration laut Berechnung
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	KCl	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	KCl		
27	0	0,3553	0	Trübung, Abscheidung	
28	0	0,3657	0	Trübung, Niederschlag	
0	21	0	0,0603	Trübung	
0	22	0	0,0626	Niederschlag	
14	12	0,1799	0,0340	Schwache Trübung	0,0318
14	17	0,1719	0,0462	Schwache Trübung	0,0331
18	11	0,2271	0,0367	Schwache Trübung	0,0237

Von der  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Menge wurde nur die Hälfte verwendet (im Vergleich zu der, welche zur Koagulation erforderlich ist), an KCl wurde eine bedeutend größere Menge hinzugefügt, als die Berechnung erforderte (siehe letzte Spalte der Tabelle I). Trotzdem war jedoch nach dem Ver-

laufe eines Tages nur eine leichte Trübung zu beobachten. Hierauf wurden in jedes Reagenzrohr 10 Tropfen KCl zugefügt; die Trübung verstärkte sich (die Konzentration erreichte 0,0571), jedoch machte sich noch kein Niederschlag bemerkbar. In das letzte Reagenzrohr wurden noch 21 Tropfen von KCl hinzugefügt, es gelang aber nicht, einen Niederschlag hervorzurufen, obwohl die Konzentration bereits 0,0910 n erreichte.

<sup>13)</sup> Krestinskaja und Moltschanowa, Koll.-Ztschr. 52, 294 (1930).

Das gleiche Bild wurde auch bei den Elektrolyten  $\text{HNO}_3$  und  $\text{KCl}$  beobachtet.

Tabelle II.  $\text{HNO}_3$ —3 n,  $\text{KCl}$ —0,3 n.

Tropfenzahl		Konzentration		Zustand des Sols nach einem Tage	Die zum Hervorrufen eines Niederschlages erforderl. $\text{KCl}$ -Konzentr.(lt.Berechn.)
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{KCl}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{KCl}$		
12	0		0	Trübung	
13	0	0,2567	0	Niederschlag	
0	28	0	0	Trübung	
0	29*)	0	0,0653**)	Niederschlag	
7	15	0,1235	0,0378	Schwache Trübung	0,0339
7	15+7		0,0479	Trübung	0,0339

\*) Die Tropfenzahl von  $\text{KCl}$  ist bei den einzelnen Versuchen (siehe Tabelle I) verschieden, da man nicht immer dieselben Büretten benutzte.

\*\*) Die Verschiedenheit der Koagulationskonzentration erklärt sich dadurch, daß vom ersten Versuche bis zum nächsten einige Monate vergingen, und daß inzwischen das Sol an Beständigkeit verloren hatte.

Wie aus der Tabelle II zu ersehen ist, war es auch bei einer Konzentration an  $\text{KCl} = 0,0479$  nicht möglich, d. h. bei einer im Vergleich mit der berechneten bedeutend höheren Konzentration, die Bildung eines Niederschlages herbeizuführen.

Elektrolytpaare wie  $\text{KOH}$  und  $\text{KCl}$ , oder  $\text{KNO}_2$  und  $\text{KCl}$  sollten jedoch ein anderes Bild ergeben. Die Resultate dieser Versuche sind in den Tabellen III und IV angegeben.

Tabelle III.  $\text{KOH}$ —0,162 n,  $\text{KCl}$ —0,3 n.

Tropfenzahl		Konzentration		Zustand des Sols nach einem Tage	$\text{KCl}$ -Konzentration laut Berechnung
$\text{KOH}$	$\text{KCl}$	$\text{KOH}$	$\text{KCl}$		
16	0	0,0216	0	Keine Abscheidung	
17	0	0,0227	0	Abscheidung	
0	24	0		Trübung	
0	25	0	0,0653	Niederschlag	
8	11	0,0105	0,0278	Niederschlag	0,0350
8	10	0,0106	0,0255	Trübung, Niederschlag	0,0348
8	9	0,0107	0,0231	{ Starke Trübung Niederschlag n. 26 Std.	0,0345

Tabelle IV.  $\text{KNO}_2$ —0,006 n,  $\text{KCl}$ —0,3 n.

Tropfenzahl		Konzentration		Zustand des Sols nach einem Tage	$\text{KCl}$ -Konzentration laut Berechnung
$\text{KNO}_2$	$\text{KCl}$	$\text{KNO}_2$	$\text{KCl}$		
28	0	0,00135	0	Trübung	
29	0	0,00139	0	Niederschlag, gelbe Lsg.	
30	0	0,00143	0	Niederschlag	
0	24	0		Trübung	
0	25	0	0,0653	Niederschlag	
14	13	0,00079	0,0306		
14	12	0,00069	0,0284	Niederschlag	nach 0,0334
14	11	0,00068	0,0263	Niederschlag	einer 0,0329
					Stunde 0,0324

Wie aus den Tabellen III und IV zu ersehen ist, wurden an  $\text{KOH}$  und  $\text{KNO}_2$  solche Mengen genommen, die um die Hälfte weniger waren, und an  $\text{KCl}$  wurde eine bedeutend geringere Menge hinzugefügt, als es die Berechnung zum Hervorrufen eines Niederschlages erforderte, und trotzdem fand eine vollständige Koagulation des Sols statt. Im Falle  $\text{KNO}_2$  geschah es nicht nach einem Tage, sondern schon nach einer Stunde. Also wurde bei beiden eben angeführten Elektrolyten eine Additivitäts-

abweichung beobachtet, und zwar, wie es auch unserer Auffassung entspricht, eine Verminderung der Elektrolytmenge im Falle der gleichzeitigen Einwirkung.

An solchen Elektrolytpaaren, wie  $\text{KCl}$  und  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  war eine vollständige Additivität zu erwarten. Im Falle des ersten Paares erleidet die Mizelle keine Änderungen. Im Falle des zweiten Paares tauscht der aktive Teil der Mizelle das  $\text{Cl}'$ -Ion teilweise

gegen das  $\text{NO}_3^-$ -Ion aus, da aber  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  eine verwandte Auflösbarkeit besitzen, so wird dadurch die Beständigkeit des Sols nicht beeinflusst. Und schließlich im dritten Falle rufen beide Elektrolyte eine Änderung der Mizelle hervor und damit gleichzeitig eine Änderung der Solbeständigkeit, weil die sich dabei bildenden basischen Sulfatsalze schlecht auflösbar sind. Da

aber beide Salze eine und dieselbe Änderung der Mizelle hervorrufen, so muß im Falle einer solchen gleichzeitigen Einwirkung eine vollständige Additivität beobachtet werden.

Wie die Angaben der Tabellen V, VI und VII beweisen, hat der Versuch unsere Erwartungen vollständig bestätigt.

Tabelle V.  $\text{KCl}$ —0,3 n,  $\text{BaCl}_2$ —0,3 n.

Tropfenzahl		Konzentration		Zustand des Sols nach einem Tage	BaCl <sub>2</sub> -Konzentration laut Berechnung
KCl	BaCl <sub>2</sub>	KCl	BaCl <sub>2</sub>		
24	0	0,0629	0	Trübung	
25	0	0,0653	0	Niederschlag	
0	23	0	0,0638	Trübung	
0	24	0	0,0662	Niederschlag	
13	12	0,0328	0,0329	Niederschlag	0,0330
12	11	0,0308	0,0306	Trübung	0,0350

Tabelle VI.  $\text{NaNO}_3$ —0,5 n,  $\text{KCl}$ —0,3 n.

Tropfenzahl		Konzentration		Zustand des Sols nach einer Stunde	KCl-Konzentration laut Berechnung
NaNO <sub>3</sub>	KCl	NaNO <sub>3</sub>	KCl		
24	0	0,0952	0	Trübung, Abschichtung	
25	0	0,0982	0	Niederschlag	
0	21	0	0,0603	Trübung	
0	22	0	0,0626	Niederschlag	
12	11	0,0470	0,0317	Trübung, Abschichtung	0,0326
13	10	0,0510	0,0288	Trübung, Abschichtung	0,0301
13	11	0,0505	0,0314	Niederschlag	0,0304

Tabelle VII.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ —0,00075 n,  $\text{MgSO}_4$ —0,00075 n.

Tropfenzahl		Konzentration		Zustand des Sols nach einer Stunde	MgSO <sub>4</sub> -Konzentration laut Berechnung
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>		
37	0	0,000190	0	Trübung	
38	0	0,000194	0	Niederschlag	
0	30	0	0,000198	Trübung	
0	31	0	0,000203	Niederschlag	
18	15	0,000092	0,000100	Trübung	0,000107
19	15	0,000097	0,000100	Trübung	0,000106
19	16	0,000096	0,000105	Niederschlag	0,000102
20	17	0,000099	0,000110	Niederschlag	0,000100

Entspricht die Konzentration des zweiten Elektrolyten genau der vorausgerechneten ( $\text{BaCl}_2$ ) oder ist sie um ein wenig größer, so findet ein Niederschlagen des Kolloids statt. Ist die Konzentration des zweiten Elektrolyten kleiner als die laut der Berechnung erforderlichen Konzentration, so findet kein Niederschlag statt. Besonders deutlich tritt dies in den Tabellen VI und VII hervor. Es genügt nur eine sehr geringe Differenz der Konzentrationen von KCl oder von  $\text{MgSO}_4$  (im Vergleich zu denen entsprechend der Berechnung), um ein Niederschlagen des Kolloids zu verhindern.

Es war nun von besonderem Interesse, die gleichzeitige Einwirkung von Elektrolytpaaren zu verfolgen, wie z. B. von  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  und KCl,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und KCl oder  $\text{MgSO}_4$  und KCl. Nach unserer Auffassung müßte man hier eine Abweichung der Additivität beobachten.

Alle drei Salze ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) wirken chemisch auf den aktiven Teil der Mizelle, indem sie auf ihrer Oberfläche schwer auflösbare Verbindungen bilden und auf diese Weise die Beständigkeit des Sols verkleinern. Der zweite Elektrolyt — in diesem Falle KCl — steht nun

nicht vor gewöhnlichen Mizellen eines Eisenhydroxydsols, für das die Koagulationskonzentration definiert wurde, sondern vor einem mit einer geringeren Beständigkeit. Daher ist eine

kleinere KCl-Menge erforderlich, als aus der Berechnung erfolgt. In den Tabellen VIII, IX und X sind die Resultate dieser Beobachtungen angegeben.

Tabelle VIII.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ —0,022 n, KCl—0,3 n.

Tropfenzahl		Konzentration		Zustand des Sols nach einer Stunde	KCl-Konzentration laut Berechnung
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	KCl	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	KCl		
41	0	0,00564	0	Beginn d. Niederschlags	
42	0	0,00574	0	Niederschlag	
0	19	0		Beginn d. Niederschlags	
0	20	0	0,0581	Niederschlag	
22	9	0,00311	0,0250	Niederschlag	0,0266
18	10	0,00269	0,0282	Niederschlag	0,0308
20	7	0,00300	0,0201	Niederschlag	0,0277
20	6	0,00306	0,0174	Trübung	0,0271

Tabelle IX.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ —0,000375 n, KCl—0,3 n.

Tropfenzahl		Konzentration		Zustand des Sols nach einer Stunde	KCl-Konzentration laut Berechnung
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	KCl	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	KCl		
31	0	0,000081	0	Trübung	
32	0	0,000084	0	Niederschlag	
0	21	0	0,0603	Trübung	
0	22	0	0,0626	Niederschlag	
15	9	0,000041	0,0261	Niederschlag	0,0320
13	11	0,000035	0,0317	Niederschlag	0,0365

Tabelle X.  $\text{MgSO}_4$ —0,00075 n, KCl—0,3 n.

Tropfenzahl		Konzentration		Zustand des Sols nach einer Stunde	KCl-Konzentration laut Berechnung
$\text{MgSO}_4$	KCl	$\text{MgSO}_4$	KCl		
30	0	0,000198	0	Trübung	
31	0	0,000203	0	Niederschlag, gelbe Lsg.	
32	0	0,000208	0	Niederschlag	
0	28	0	0,0636	Trübung	
0	29	0	0,0653	Niederschlag	
15	14	0,000102	0,0307	Niederschlag } nach 30 Min.	0,0325
16	6	0,000112	0,0139		0,0293

Aus den Angaben der Tabellen ersieht man, daß eine Abweichung der Additivität, sowie ein vollständiges Niederschlagen des Kolloids, tatsächlich auch bei denjenigen KCl-Konzentrationen beobachtet wird, die bedeutend geringer sind, als es die Berechnung erfordert.

Weiterhin wurde auch ein Versuch für die gleichzeitige Einwirkung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und KCl vorgenommen. In Schwefelsäure ist dasselbe Anion  $\text{SO}_4^{--}$  vorhanden, das auch  $\text{MgSO}_4$  besitzt, und das die Beständigkeit des Sols zu vermindern hat. Dieser Fall zeichnet sich dadurch aus, daß  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht nur auf den aktiven Teil der Mizelle chemisch einzuwirken vermag, sondern auch auf  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , den Bestandteil des Mizellenkerns, indem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  teilweise  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in ein auflösbares Salz verwandelt. Diese zweite mögliche Reaktion

zwischen der Mizelle und dem Elektrolyten muß die Beständigkeit des Sols in entgegengesetzter Richtung beeinflussen. Die Resultate dieses Versuches sind in der Tabelle XI zusammengestellt.

Aus dem Vergleich der Angaben (Tabelle X und XI) geht deutlich hervor, daß  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen geringeren Einfluß auf die Solbeständigkeit ausübt als  $\text{MgSO}_4$ . Ist aber die Einwirkung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gleichartig, aber verschieden stark, so darf demzufolge bei gleichzeitiger Einwirkung auf das Sol keine vollständige Additivität beobachtet werden. Der von uns in dieser Richtung vorgenommene Versuch hat dies auch bestätigt (siehe Tabelle XII).

Trotzdem im siebenten und achten Reagenzrohr die  $\text{MgSO}_4$ -Konzentration diejenige übersteigt, welche die Berechnung erfordert, wird in

Tabelle XI.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —0,00075 n,  $\text{KCl}$ —0,3 n.

Tropfenzahl		Konzentration		Zustand des Sols nach einer Stunde	KCl-Konzentration laut Berechnung
$\text{H}_2\text{SO}_4$	KCl	$\text{H}_2\text{SO}_4$	KCl		
19	0	0,000206	0	Trübung	
20	0	0,000215	0	Niederschlag	
0	28	0	0,0636	Trübung	
0	29	0	0,0653	Niederschlag	
8	14	0,00008	0,0335	Niederschlag } nach 16 Std.	0,0404
9	14	0,00010	0,0333		0,0349

Tabelle XII.  $\text{MgSO}_4$ —0,00075 n,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —0,00075 n.

Nr.	Tropfenzahl		Konzentration		Zustand des Sols nach einer Stunde	$\text{MgSO}_4$ -Konzentr. laut Berechnung
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4$		
1	19	0	0,000206	0	Trübung	
2	20	0	0,000215	0	Niederschlag, gelbe Lsg.	
3	0	30	0	0,000198	Trübung	
4	0	31	0	0,000203	Niederschlag, gelbe Lsg.	
5	0	32	0	0,000208	Niederschlag	
6	10	15	0,000100	0,000107	Trübung	0,000108
7	10	16	0,000099	0,000113	Trübung	0,000110
8	11	16	0,000108	0,000112	Trübung	0,000101
9	11	17	0,000107	0,000118	Niederschlag, gelbe Lsg.	0,000102
10	12	16	0,000117	0,000112	Niederschlag, gelbe Lsg.	0,000093

beiden Reagenzrohren kein Niederschlag beobachtet. Da die Konzentration in allen diesen Versuchen sehr klein ist, so erschien es uns der Anschaulichkeit halber zweckmäßiger, die Tropfenzahl zu vergleichen. 10 Tropfen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 15,5 Tropfen  $\text{MgSO}_4$  hätten dasselbe Bild ergeben müssen, wie 20 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder 31 Tropfen  $\text{MgSO}_4$ . Jedoch auch in dem Falle, wenn man 11 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 16 Tropfen  $\text{MgSO}_4$  nimmt, wird kein Niederschlag beobachtet. Es erscheint ein solcher nur dann, wenn 11 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 17 Tropfen  $\text{MgSO}_4$  zugefügt werden. Von einer vollständigen Additivität kann demnach keine Rede sein.

Zwischen der sensibilisierenden Wirkung von  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  und  $\text{MgSO}_4$  (in Beziehung zu KCl) be-

steht ein größerer Unterschied als zwischen  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Infolgedessen war bei  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  und  $\text{MgSO}_4$  unter gleichzeitiger Einwirkung auf das Eisenhydroxydsol eine bedeutendere Abweichung der Additivität zu erwarten. Nicht zu vergessen ist jedoch, daß die chemische Zusammensetzung der Mizelle bei der Koagulation  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  eine andere ist als bei der Koagulation  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Koagulation eines Sols durch  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  verläuft ebenso, wie die Koagulation durch  $\text{MgSO}_4$  und KCl, obwohl in diesem Falle der zweite Elektrolyt — KCl — auf die Mizelle keine chemische Wirkung ausübt. Die Resultate dieses Versuches sind in der Tabelle XIII angegeben.

Tabelle XIII.  $\text{MgSO}_4$ —0,00075 n,  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ —0,022 n.

Tropfenzahl		Konzentration		Zustand des Sols nach einer Stunde	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Konzentr. laut Berechnung
$\text{MgSO}_4$	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{MgSO}_4$	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$		
41	0	0,000196	0	Trübung	
42	0	0,000199	0	Niederschlag	
0	32	0	0,00466	Trübung	
0	34	0	0,00489	Niederschlag	
20	16	0,000098	0,00239	Niederschlag	0,00245
20	13	0,000101	0,00189	Niederschlag	0,00241

Zwecks nochmaliger Prüfung unserer Beobachtungen an einem anderen Sol beschlossen wir ein negativ geladenes  $\text{SiO}_2$ -Sol darzustellen. Das Sol wurde durch Eingießen von 200 cm  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (10 Proz.-Lösung) und 100 cm HCl

(normale Lösung) dargestellt. Das Sol ist anschließend einer Dialyse (bis zum Verschwinden des  $\text{Cl}'$ -Ions) unterworfen worden und ferner, um eine zu starke Verdünnung zu vermeiden, durch Abdampfen konzentriert worden. Das Sol ent-

hielt 2,94 g  $\text{SiO}_2$  im Liter und sein  $p_H$  betrug 7,4. Die Zusammensetzung der Solmizelle wird folgendermaßen angenommen:  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{SiO}_3'' + 2n\text{Na}^+$ .

Das Sol zeigte eine hohe Beständigkeit, und seine Koagulation erforderte gesättigte Lösungen von KCl und  $\text{KNO}_3$  und eine auf das Doppelte verdünnte gesättigte Lösung von KJ. Bei der Koagulation dieses Sols durch die oben angeführten Salze besteht die gesamte Änderung der Mizelle nur darin, daß das  $\text{Na}^+$ -Ion gegen das  $\text{K}^+$ -Ion ausgetauscht wird. Da aber in allen Fällen eine und dieselbe Änderung der Mizelle stattfindet, so wird bei gleichzeitiger Einwirkung der Salze eine vollständige Additivität beobachtet. Der Versuch wurde am Elektrolytpaar KCl und KJ vorgenommen. In ein Reagenzrohr, das 3 ccm Sol enthielt, wurden 12 Tropfen gesättigte KCl-Lösung zugefügt. Die nach dem Verlaufe von 20 Minuten zu beobachtende Trübung war ungefähr dieselbe wie bei 13 Tropfen einer gesättigten, aber auf das Doppelte verdünnten KJ-Lösung. 12 Tropfen KJ ergaben nach dem Verlaufe derselben Zeit eine schwächere Trübung. Dabei ist die Trübung von 13 Tropfen KJ > als die Trübung von 12 Tropfen KCl und diese > als die Trübung von 12 Tropfen KJ.

Eine gleichzeitige Einwirkung von zwei Salzen ergab folgendes Bild:

- Trübung von 12 Tropfen KCl
- > Trübung von 6 Tropfen KCl + 6 Tropfen KJ.
- Trübung von 12 Tropfen KJ
- < Trübung von 6 Tropfen KCl + 6 Tropfen KJ.
- Trübung von 13 Tropfen KJ
- < Trübung von 6 Tropfen KCl + 7 Tropfen KJ.

Es wurde eine vollständige Additivität beobachtet.

Um den aktiven Teil der Mizelle in ein schwer auflösbares Salz zu verwandeln, wurde als erster Elektrolyt  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (0,0125 n) gewählt, als zweiter eine gesättigte Lösung von KCl.

16 Tropfen  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , versetzt mit 3 ccm des Kolloids, rufen nach dem Verlaufe von 15 Minuten eine deutliche Trübung hervor. 12 Tropfen KCl, versetzt mit denselben 3 ccm, zeigen eine solche Trübung nach 35 Minuten.

Die Resultate der Versuche für die gleichzeitige Einwirkung sind in der Tabelle XIV enthalten.

Die Beständigkeit des Sols wird durch die hinzugefügte  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Menge in der Weise beeinflusst, daß nur 8 Tropfen, die mit 2 Tropfen KCl (anstatt 6 Tropfen) versetzt sind genügen, um schon nach 15 Minuten eine so starke Trübung hervorzurufen, wie dies mit allen 16 Tropfen  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  nicht zu erreichen ist. Und schon

2 Tropfen  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  genügen, um zusammen mit 6 Tropfen KCl eine stärkere Trübung herbeizuführen als 16 Tropfen  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Tabelle XIV.

Tropfenzahl		Zustand des Sols
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	KCl	
16	0	Deutliche Trübung nach 15 Min.
0	12	Deutliche Trübung nach 35 Min.
8	6	Starke Trübung sofort
8	2	Starke Trübung nach 15 Min.
4	6	Starke Trübung nach 5 Min.
2	6	Starke Trübung nach 15 Min.

Ferner wurden noch weiterhin Versuche am  $\text{SiO}_2$ -Sol mit Elektrolytpaaren, wie NaOH und KCl, HCl und KCl, durchgeführt. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse stimmten mit denen von Freundlich und Cohn überein. Wir hielten es aus diesem Grunde für zweckmäßig, diese Versuche aufzugeben und uns mehr der genauen Untersuchung der Zusammensetzung des Sols oder auch den Veränderungen, die sich im Sol nach Zusatz von Alkali und Säure vollziehen, zu widmen. Nur im Falle, wenn das ganze Sol — seine Mizelle und die intramizellare Flüssigkeit — gründlich studiert sind, kann man diejenigen Änderungen genau erkennen, die durch den Elektrolytzusatz hervorgerufen waren.

Im folgenden wollen wir nun etwas genauer auf die interessanten Beobachtungen, die Linder und Picton am  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Sol gemacht hatten, eingehen. Die von Linder und Picton aufgestellte Tabelle zeigt ein recht kompliziertes Bild (Tabelle XV).

Tabelle XV.

Volumen		Volumen des Elekt. B laut Berechnung	Differenz
des Elekt. A KCl	des Elekt. B $\text{SrCl}_2$		
0,00	4,40		
0,30	4,90	4,20 ↑	0,70
0,60	5,40	4,00	1,40
0,90	5,50	3,80	1,70
1,20	5,55	3,60	1,95
1,50	5,70	3,40	2,30
1,80	5,90 ↓	3,20	2,70 ↓
2,10	6,00	3,00	3,00
2,40	5,70 ↑	2,80	2,90
2,70	5,65	2,60	3,05
3,00	5,30	2,40	2,90
3,30 ↓	5,10	2,20	2,90

Wir sehen, daß die Menge des zweiten Elektrolyten  $\text{SrCl}_2$  zunächst mit der Vergrößerung der KCl-Menge zunimmt, dann aber bei einer gewissen KCl-Konzentration wieder abnimmt, jedoch überschreitet sie noch immer die laut der

Berechnung erforderliche  $\text{SrCl}_2$ -Menge. Nehmen wir darauf Rücksicht, daß der aktive Teil der Mizelle ( $\text{As}_2\text{S}_3$ -Sol) eine schwache, wenig dissoziierte Säure —  $\text{H}_2\text{S}$  — darstellt, so ist verständlich, daß der beim Zufügen von KCl teilweise sich vollziehende Austausch eines  $\text{H}^+$ -Ions gegen ein  $\text{K}^+$ -Ion zur weiteren Dissoziation der von der Mizelle adsorbierten  $\text{H}_2\text{S}$ -Menge, folglich auch zur Erhöhung der Solbeständigkeit, führen müsse. Die hinzugefügte  $\text{SrCl}_2$ -Menge wird jedoch nicht nur auf primäre Mizellen stoßen, sondern auch auf solche, die eine andere Zusammensetzung haben und mit dem Dispersionsmittel enger verbunden sind. Daher wird zur Koagulation eine größere  $\text{SrCl}_2$ -Menge erforderlich sein. Eine weitere Erhöhung der KCl-Konzentration wird auch ein weiteres Wachsen der Solbeständigkeit und auch der zur Koagulation erforderlichen  $\text{SrCl}_2$ -Menge hervorrufen. Erreicht nun die hinzugefügte KCl-Menge eine Größe, bei der der ganze Wasserstoff der Säure durch  $\text{K}^+$ -Ionen ersetzt wird, so wird durch eine weitere Erhöhung der KCl-Konzentration keine Solbeständigkeit mehr hervorgerufen werden. Von diesem Augenblick ab schließt sich die überflüssige KCl-Menge mit ihrer koagulierenden Einwirkung derjenigen der  $\text{SrCl}_2$ -Menge an. Folglich wird jetzt eine Additivität bei der Einwirkung beider Elektrolyte beobachtet. Die Differenz zwischen der zur Koagulation verwendeten  $\text{SrCl}_2$ -Menge und derjenigen, die aus der Berechnung erfolgt, wird als eine Konstante angesehen. Diese Differenz ist dadurch entstanden, daß man bei der Berechnung von 4,40 ccm  $\text{SrCl}_2$  ausgeht, d. h. einer Menge, die zur Koagulation des ursprünglichen H-Ionen enthaltenden Sols erforderlich ist. Das veränderte Sol, das ein  $\text{K}^+$ -Ion an Stelle eines  $\text{H}^+$ -Ions enthält, erfordert zur Koagulation eine um 2,90 ccm (siehe in Tabelle XV „Differenz“) größere Menge, d. h. 6,90 ccm.

Das zweite Elektrolytpaar, für das Linder und Picton experimentell ermittelte Angaben anführen —  $\text{SrCl}_2$  und HCl — ist in der Tabelle XVI dargestellt.

Es ist klar, daß auch in diesem Falle der zum Teil stattfindende Ersatz des Mizellenwasserstoffs durch ein  $\text{Sr}^{++}$ -Ion die Solbeständigkeit erhöht, deshalb muß die Gesamtmenge von  $\text{SrCl}_2$  und HCl während der ganzen Zeit eine größere sein, als nach der Berechnung erfolgen müßte. Der Umsetzungsvorgang des  $\text{H}^+$ -Ions durch das  $\text{Sr}^{++}$ -Ion vollzieht sich jedoch in der Mizelle langsamer. Die Erhöhung der Beständigkeit ist deshalb nicht so bedeutend, wie im Falle des  $\text{K}^+$ -Ions.  $\text{SrCl}_2$  schließt sich gleich am Anfang teilweise an die koagu-

lierende Wirkung von HCl an. Daher ruft die Vergrößerung der  $\text{SrCl}_2$ -Menge eine Verminderung der HCl hervor, und deshalb ist auch die Differenz zwischen der zur Koagulation erforderlichen HCl-Menge und derjenigen im voraus berechneten nicht so groß wie im ersten Falle.

Tabelle XVI.

Volumen des Elektr. A $\text{SrCl}_2$	Volumen des Elektr. B HCl	Volumen des Elektr. B laut Berechnung	Differenz
0,00	4,15		
0,30	4,10	3,87 ↑	0,23
0,60	4,15 ↑	3,59 ↑	0,56
0,90	4,00	3,31	0,69
1,20	3,87	3,03	0,84
1,50	3,70	2,75	0,95
1,80	3,60	2,47	1,13
2,10	3,45	2,19	1,26 ↓
2,40	3,38	1,91	1,47 ↑
2,70	3,05	1,63	1,42
3,00	2,75	1,35	1,40
3,10 ↓	2,25	1,07	1,28

Mit einem Eisenhydroxydsol waren solche Versuche nicht vorzunehmen. Dazu müßte man einen Elektrolyten wählen, dessen Anion bei Umsetzung des  $\text{Cl}^-$ -Ions im aktiven Mizellenteile ein besser auflösbares und stärker dissoziiertes Salz geben müßte als  $\text{FeCl}_3$ . Leider gibt es ein derartiges Anion nicht. Nach den Beobachtungen von Freundlich und Scholz über den stabilisierenden Einfluß von Lithium- und Magnesiumsalzen auf das  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Sol ist diese Erscheinung bei diesen Ionen, nach dem Vorgange Wo. Ostwald's, durch die stark ausgeprägte Hydrationsfähigkeit zu erklären. Diese Erklärung entspricht vollständig unserer allgemeinen Auffassung über den Koagulationsvorgang, einer Auffassung der unsere eigenen Beobachtungen wie auch die anderer Forscher zugrunde liegen.

#### Ergebnisse.

1. Die Koagulation eines Eisenhydroxydsols wurde unter Einwirkung folgender Elektrolytpaare untersucht: 1.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  und KCl, 2.  $\text{HNO}_3$  und KCl, 3. KOH und KCl, 4.  $\text{KNO}_3$  und KCl, 5.  $\text{BaCl}_2$  und KCl, 6.  $\text{NaNO}_3$  und KCl, 7.  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 8.  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  und KCl, 9.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und KCl, 10.  $\text{MgSO}_4$  und KCl, 11.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und KCl, 12.  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 13.  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ; die Koagulation eines  $\text{SiO}_2$ -Sols unter Einwirkung folgender Elektrolytpaare: 1. KCl und KJ, 2.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  und KCl.

2. Es bestätigte sich die von uns ausgesprochene Vermutung, daß die Additivität bei gleichzeitiger Einwirkung zweier Elektrolyte nur in



dem Falle beobachtet werden kann, wenn entweder beide Elektrolyte keine chemische Wirkung auf die Mizelle ausüben ( $\text{BaCl}_2$  und  $\text{KCl}$ ) oder die ausgeübte Wirkung keinesfalls die Solbeständigkeit beeinflußt ( $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KCl}$ ) oder schließlich die von den beiden Elektrolyten hervorgerufene Veränderung in beiden Fällen vollständig gleich ist ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$ ).

3. Eine Abweichung von der Additivität, sowie eine Vergrößerung des zur Koagulation erforderlichen Elektrolytzusatzes, wird in folgenden Fällen beobachtet: 1. Wenn der eine der hinzugefügten Elektrolyte auf den Bestandteil des Mizellenkerns —  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  — chemisch einzuwirken vermag und ein gut auflösbares und stark dissoziiertes Salz ergibt [ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{KCl}$ ;  $\text{HNO}_3$  und  $\text{KCl}$ ]; 2. oder wenn der eine Elektrolyt auf den aktiven Teil der Mizelle eine Wirkung ausübt und dabei ein besser auflösbares Sol ergibt (die Versuche von Linder und Picton am

$\text{As}_2\text{S}_3$ -Sol); und 3. wenn der eine Elektrolyt schon an sich ein gut adsorbiertes Eisensalz darstellt [ $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ]. In allen diesen Fällen erhöht sich die Beständigkeit des Sols.

4. Eine Abweichung von der Additivität, d. h. eine Verminderung der zur Koagulation erforderlichen Elektrolytmenge, wird dann beobachtet, wenn der eine Elektrolyt auf den aktiven Teil der Mizelle eine chemische Wirkung ausübt, indem er ihn in eine schwer auflösbare oder schwach dissoziierte Verbindung verwandelt ( $\text{KOH}$  und  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{KCl}$  usw.).

5. Ist die Zusammensetzung eines Sols gut bekannt, so kann man die koagulierende Einwirkung dieses oder anderer Elektrolytpaare (im Falle gleichzeitiger Wirkung) voraussagen.

\* \* \*

Diese Arbeit ist vom Chemischen Komitee für Volkswirtschaft der U. S. S. R. unterstützt worden, wofür wir unsern Dank aussprechen.

## Über den Einfluß niedriger Temperaturen auf den Zustand der Kolloidsysteme.

Von S. I. Djatschkowsky.

(Eingegangen am 26. November 1931.)

(Aus dem kolloidchemischen Laboratorium des chemisch-technologischen Instituts in Woronesh.)

In einer von meinen vorigen Arbeiten<sup>1)</sup> trat ich an eine systematische Erforschung des Einflusses der niedrigen Temperaturen auf den Zustand der kolloiden Systeme heran. Die vorliegende Arbeit ist speziell dieser Frage gewidmet.

Schon Zsigmondy<sup>2)</sup> hatte folgende Äußerung getan: „Beim Gefrieren des Dispersionsmittels verhalten sich gleichfalls die Kolloide sehr verschieden. Viele erleiden dabei irreversible Zustandsänderungen, so daß sie nach dem Auftauen nicht mehr als Kolloidlösungen fortbestehen, sondern als lose Gallerte, feines Pulver oder in Form von Blättchen sich ausscheiden.“ Eine nähere Bekanntschaft mit den in Solen beim Gefrieren vor sich gehenden Erscheinungen zeigt, daß hier in der Tat die verschiedensten und tiefsten Änderungen stattfinden.

In Fällen, wo ein Sol vor Koagulation durch niedrige Temperaturen zu schützen ist, können wir, wie es in unserer genannten Arbeit gezeigt ist, das Sol durch Zugabe irgendeines Alkohols zu der Sollösung stabilisieren. Der Alkohol, der

eine niedrigere Gefrieretemperatur hat, bildet um das Teilchen eine alkoholisch-wässrige Hülle, die das Teilchen vor Koagulation schützt. Die erneuten Prüfungsversuche haben unsere Beobachtungen wiederum bestätigt. Es wurde eine Reihe von Lösungen des kolloiden Eisenhydroxyds nach Graham nach einmonatlicher Dialyse und von einer Konzentration  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in 1 ccm 0,0095 g in einer Mischung mit Äthylalkohol bereitet. Die Lösungen ließ man bei  $-21^\circ$  gefrieren. Tab. I zeigt die Erscheinungen, die dabei beobachtet wurden.

Die vierte Lösung wurde zwar schon stabilisiert, aber eine Änderung des Dispersitätsgrades, nach der Änderung der Zähigkeit und der spez. Leitfähigkeit zu urteilen, trat doch ein. Die Stabilisierung ist hier dadurch bedingt, daß beim Auftauen die alkoholisch wässrige Hülle des Teilchens zuerst auftaute und das Teilchen Zeit hatte, das Gleichgewicht mit der intermizellaren Mitte wieder herzustellen. In meiner letzten Arbeit fand ich, daß das durch Peptisation des Niederschlags von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  mit  $\text{FeCl}_3$ -Lösung gewonnene kolloide Eisenhydroxyd, bis  $-182^\circ$  gefroren, nach dem Auftauen nicht unter Niederschlagsbildung koagulierte, sondern daß das

<sup>1)</sup> S. J. Djatschkowsky, Koll.-Ztschr. 54, 278 (1931).

<sup>2)</sup> R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1925), S. 70.