

Über die unregelmässige Reihe der Kolloiden Lösungen durch Elektrolyten: IV. Über die Rolle des H_2S auf die unregelmässige Reihe von HgS -Sol.⁽¹⁾

Von Naoyasu SATA und Sigeru ITÔ.

(Eingegangen am 3. Oktober 1941.)

(1) Einleitung. Im vorhergehenden Versuch⁽²⁾ haben wir gezeigt, dass alle HgS -Sole, trotzdem sie aus verschiedenen Hg -Salzen hergestellt sind, immer die unregelmässigen Reihen aufweisen; d.h. die Ausgangsmaterialien keine entscheidende Rolle spielen. Mit anderen Worten, die

(1) N. Sata u. Y. Niwase, *Kolloid-Z.*, **84** (1938), 314; N. Sata u. S. Ito, dieses Bulletin, **15** (1940), 271; N. Sata u. K. Môri, dieses Bulletin, **16** (1941), 139.

(2) N. Sata u. K. Môri, dieses Bulletin, **16** (1941), 139.

beigemischten Fremdionen zur unregelmässigen Reihe sind von keiner grossen Bedeutung.

Die dabei angewandte Herstellungsmethode des Sulfid-Sols nach Winssinger⁽³⁾ ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Sulfid zuerst mit H_2S niedergeschlagen und dann mit abermaligem H_2S -Durchleiten kolloidal peptisiert wird. Kolloidwissenschaftlich versteht man H_2S als ein Stabilisator, welcher bekanntlich im bestimmten Bereich mittlerer Konzentrationen wirksam ist.⁽⁴⁾

Nachstehend wurde ein Versuch angestellt hinsichtlich der Wirkung von H_2S auf die unregelmässige Reihe des HgS -Sols.

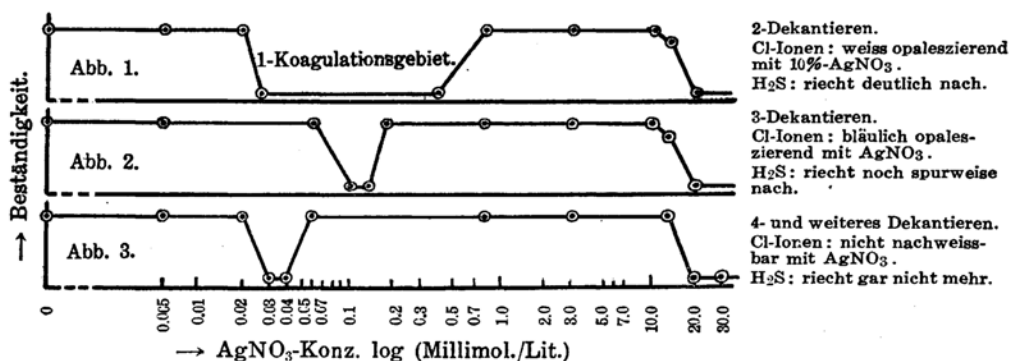
(2) **Gegenseitige Wirkung von H_2S und Cl-Ionen auf der Koagulationskurve.** Wie erwähnt, wird H_2S bei der Herstellungsmethode nach Winssinger zweimal gebraucht, namentlich zum Niederschlagen des Sulfides und zu dessen Peptisieren.

Da die erste Reaktion nach der Formel



verläuft, ausser dem HgS -Niederschlag, musste man gemeinsam vorhandenen Cl-Ionen in Betracht ziehen. Um die gegenseitige Wirkung von H_2S und Cl-Ionen zu Sol-Eigenschaften zu ermitteln, wurde folgendermassen untersucht. Aus 100 c.c. 2.5%- HgCl_2 -Lösung wird das HgS mit H_2S niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde mit einem Filtrierpapier abfiltriert, welcher in 100 c.c. destilliertem Wasser suspendiert wird. Diese Behandlung nennen wir 1-Dekantieren. Die Suspension des 2-, 3-Dekantieren u.s.w. wird durch Wiederholung gleicher Behandlung hergestellt. Aus dieser Niederschlagsuspension erhält man HgS -Sol durch abermaliges H_2S -Durchleiten, mit welchem die unregelmässige Koagulationsreihe mit AgNO_3 als Elektrolyt, geprüft wurde. Ähnlichen Versuch haben wir schon einmal durchgeführt.⁽¹⁾ Aber weil damals nicht die ganze Koagulationskurve sondern nur bei einigen ausgewählten AgNO_3 -Konzentrationen die Koagulation gemessen wurde, kam der Versuch hier von neuem zur Wiederholung.

Die Resultate sind in Abb. 1–3 übertragen. Die Menge der Cl-Ionen und H_2S in der Mutterlauge wurde nebenbei kontrolliert.



(3) C. Winssinger, *Bull. Acad. roy. Belgique*, (3), 15 (1888), 390.

(4) P. P. von Weimarn, *Kolloid-Z.*, 4 (1909), 127; *Kolloid-Beihfte*, 1 (1910), 105; *Kolloid-Z.*, 37 (1925), 151.

Das Sol aus 1-dekantierter Suspension ist so unbeständig, dass es sich schon koaguliert, wenn man überschüssigen H_2S austreibt. Es ist leicht verständlich, erinnert man daran, dass die Suspension noch zu viel Cl-Ionen enthält, um ein beständiges Sol zu ergeben.

Bei allen Kurven ersieht man eine ausgesprochene unregelmässige Reihe. Es ist dabei besonders zu beachten, dass 2- und 3-dekantierte Sole, trotz des deutlichen Vorhandenseins von H_2S und Cl-Ionen doch die unregelmässige Reihe aufweisen. Wir haben die Reinigung des Niederschlags durch Kochen und Dekantieren fortgesetzt. Über 300 Tage gereinigte Suspension ergibt noch das Sol mit unregelmässiger Reihe.⁽⁵⁾

Der Unterschied der Koagulationskurve Cl-haltigen und Cl-freien Sols lässt sich im 1-Koagulationsgebiet erkennen. Nicht nur Cl-Ionen, sondern alle beigemischten Ionen, wenn auch nicht viel, haben zur unregelmässigen Reihe keinen Einfluss, wie wir schon bestätigten.⁽²⁾ Deshalb haben wir zum weiteren Versuche immer die Suspension von 6-Dekantieren benutzt, wenn es nicht besonders erwähnt ist.

(3) **Über die Wirkung von H_2S als Peptisator bzw. Stabilisator.** Der mit H_2S gefällte HgS -Niederschlag wird nach der Reinigung durch Dekantieren, mit abermaligem H_2S -Durchleiten kolloidal peptisiert. Der überschüssige H_2S wird mit H_2 -Durchleiten oder Erhitzen ausgetrieben und das Sol ist bereit zum weiteren Experiment.

Der H_2S spielt hier die wichtige Rolle als Stabilisator, von welchem die Sol-Eigenschaften stark abhängig sein werden, was selbstverständlich beim Studium der unregelmässigen Reihe unbedingt zu berücksichtigen ist. Wir haben zuerst untersucht, wie die Sol-Beständigkeit beeinflusst wird nach verschiedenen Behandlungen beim H_2S -Austreiben.

Um den überschüssigen H_2S nach der Peptisation auszutreiben, gibt es gewöhnlich zwei Methoden, nämlich durch Erhitzen oder Durchleiten indifferenten, fremder Gase, wie z.B. Wasserstoff, Stickstoff u.s.w.. Beim Vergleichen dieser Methode unter verschiedenen Bedingungen, wurde folgendes zusammengefasst.

I. Durch das Erhitzen mit direktem Feuer eines Bunsenbrenners.

(a) Wird es so stark erhitzt, dass das Sol kocht, verliert es gleich die Beständigkeit und koaguliert schon nach 3 minutigem Kochen.

(b) Man hält das Sol gerade vor dem Kochen (98° – 99°C .) über das Feuer. War es vorher H_2S -haltig, 8–10 Minuten erhitztes Sol bleibt 5–7 Stunden beständig.

Wenn der H_2S vorher mit H_2 -Durchleiten ausgetrieben ist, wird das Sol viel unbeständiger und zwar 8–10 Minuten erhitztes Sol hält nicht über 4 Stunden beständig.

II. Das Erhitzen im kochenden Wasserbad (94° – 95°C .).

(a) H_2S -haltiges Sol, nach 30–40 minutigem Erhitzen, bleibt noch einige Tage beständig. Das Sol ist aber noch nicht vollständig H_2S frei, und man riecht Spuren von H_2S nach.

(5) Noch unveröffentlicher Versuch von uns. Siehe auch N. Sata u. Y. Niwase, *Kolloid-Z.*, **81** (1937), 298.

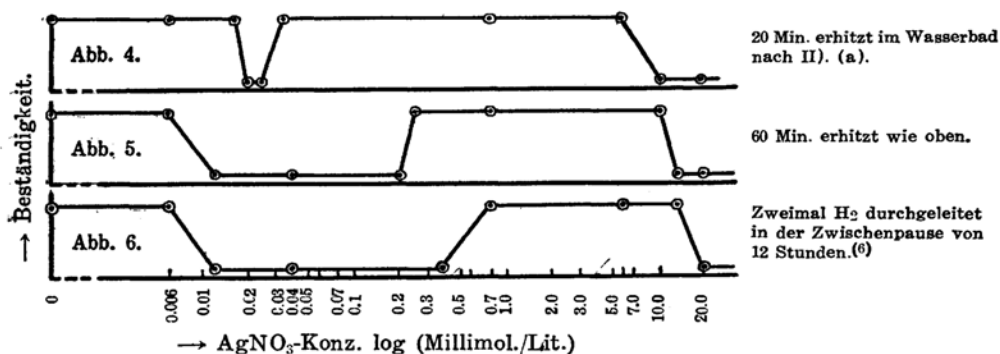
- (b) Ist der H_2S vorher mit H_2 -Durchleiten ausgetrieben, so koaguliert das 5–7 Minuten erhitzte Sol erst nach 12 Stunden.

III. Nach 20 Minuten H_2 -Durchleiten wird das Sol vollkommen H_2S frei und ist über 10 Tage beständig.

Daraus lässt sich wohl ohne weiteres ersehen, das Durchleiten indifferenten Gase um H_2S auszutreiben, am besten zu empfehlen ist.

Die Anwendung von Wärme muss möglichst vermieden werden, da sie zum H_2S -Austreiben nicht nur nicht ausreichend ist, sondern auf die Sol-Beständigkeit sogar schädlich wirkt.

Die Koagulationskurven der Sole nach obenerwähnten verschiedenen Behandlungen sind in Abb. 4–6 zusammengestellt.



Aus den Versuchsergebnissen ersieht man deutlich die Abhängigkeit zwischen der Behandlungsweise des Sols beim H_2S -Austreiben und dessen unregelmässiger Reihe, die unmittelbar mit der im Sol als Stabilisator enthaltenden kleinen Menge des H_2S verbunden ist.

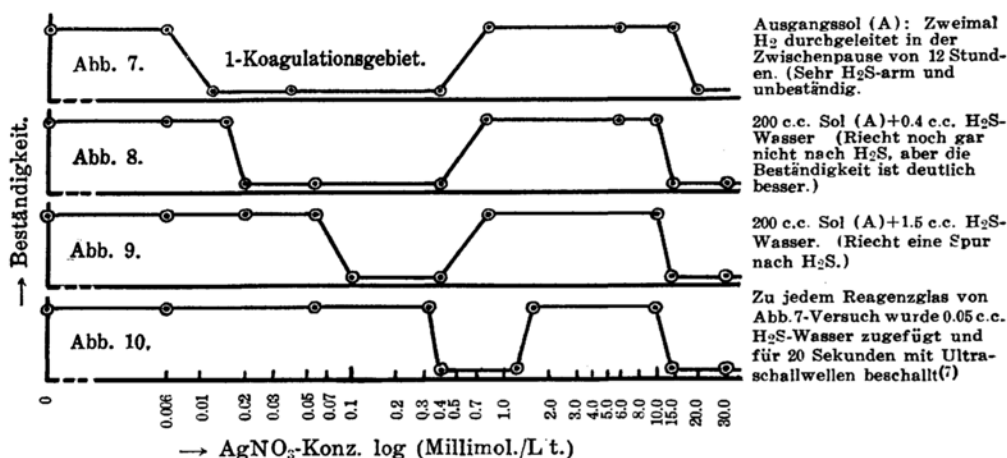
(4) Der Einfluss verschiedener Menge H_2S auf die unregelmässige Reihe.

Um den H_2S -Einfluss auf die unregelmässige Reihe zu untersuchen, haben wir die Koagulationskurve unter Zusatz einer zunehmenden Menge von H_2S verfolgt.

Die Ergebnisse sind in Abb. 7–10 ersichtlich.

Beim Vergleich der Koagulationskurven wird ohne weiteres ersichtlich, dass das 1-Koagulationsgebiet desto schmaler ist, je mehr H_2S -haltig das Sol ist. Dem letzten Versuch (Abb. 10) ist darum besondere Bedeutung beizumessen, weil das H_2S -Wasser hier im Vorhandensein des Elektrolyts (AgNO_3) zugefügt ist, während in anderen Fällen (Abb. 8 und 9) das H_2S -Wasser zuerst im Sol zugesetzt ist; der Elektrolyt wird danach zugegeben. Wie erwartet, war das Ergebnis recht bemerkenswert; nämlich nach H_2S -Wasser-Zusatz, nur durch Handschütteln lässt sich keine Änderung in jeder Probe erkennen. Der H_2S -Effekt macht sich erst durch

(6) Obwohl ein Sol nach 30 minutigem H_2 -Durchleiten ganz H_2S frei ist, riecht es nach intägigem Stehenlassen wieder deutlich nach H_2S , was auf den Adsorptionsrückgang zurückzuführen ist. (H. Freundlich u. K. Schucht, *Z. physik. Chem.*, **87** (1913), 660; H. Freundlich u. E. Hase, ebendort **89** (1915), 417.



Ultraschallbeschallung⁽⁷⁾ merkbar und zwar wird das 1-Koagulationsgebiet deutlich schmäler wie Abb. 8 bzw. 9 zeigen.

(5) **Schlussbemerkung.** In obenstehenden Versuchen wurde die Wirkung von stabilisierendem H₂S unter Berücksichtigung koagulierend-wirkenden Cl-Ionen (Fremdionen im allgemeinen) untersucht.

Der erste bemerkenswerte Punkt ist, dass die beiden sonst gegenseitig wirkenden Substanzen der unregelmässigen Reihe keinen radikalen Einfluss zu geben vermögen. Denn, obwohl die Sol-Beständigkeit nach den Konzentrationen beider Substanzen stark beeinflusst wird, ergibt die Koagulationskurve immer die unregelmässige Reihe. Wie aus den Abb. 2-3 bzw. 7-10 zu ersehen ist, haben die Koagulationskurven jedenfalls zwei Koagulationspunkte. Der einzige Unterschied zwischen den Koagulationskurven lässt sich im 1-Koagulationsgebiet erkennen, welches von den verschiedenen Sol-Beständigkeiten abhängig ist. Das 1-Koagulationsgebiet wird nämlich desto schmäler mit den zunehmenden Beständigkeiten. Zweitens möchten wir darauf aufmerksam machen, dass soweit es das Unbeständigwerden eines Sols betrifft, wenigstens zwei Möglichkeiten aufzuzählen sind. Der Mangel an Stabilisatoren ist selbstverständlich eine wichtige Ursache. Dazu musste man nicht vergessen, dass das Vorhandensein zu vieler Fremdsbstanz (Verunreinigungen einschliesslich) in den meisten Fällen ein Sol unbeständig macht. Die unbeständigkeit des H₂S-armen Sols in Abb. 7 und des zu viel Cl-enthaltenden Sols in Abb. 1 ergibt gerade ein entsprechendes Beispiel. Vermutlich ist die Oberflächenstruktur der Teilchen (oder Stabilisierungsmechanismus) in beiden Fällen mässig verschieden; trotzdem stellen sie ganz ähnliche Koagulationskurven dar. Daraus könnte man sagen, dass die Struktur der stabilisierenden Hülle mit der unregelmässigen Reihe dieses Sols nicht viel zu tun habe. Im vorhergehenden Versuch wurde schon gezeigt, dass die beigemischten Fremdionen zur unregelmässigen Reihe auch unabhängig sind. Andererseits sind nach der Winssinger-Methode, die Sole ver-

(7) Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die unregelmässige Reihe von HgS-Sol wird in der folgenden Mitteilung weiter eingegangen werden. Siehe auch, N. Sata u. Y. Niwase, *Kolloid-Z.*, 81 (1937), 294.

schiedener Sulfide leicht erhältlich, in denen die Teilchen mit ähnlicher Oberflächenstruktur stabilisiert sein müssen.⁽⁸⁾

In diesem Fall haben wir uns als nächste Aufgabe, die schon einiger-massen im Gang ist, die Frage gestellt: Wie verhält sich die Erscheinung der unregelmässigen Reihe?

Zusammenfassung.

(1) Die Wirkung von H_2S auf die unregelmässige Reihe von HgS -Sol wurde systematisch untersucht.

(2) Zuerst wurde die gegenseitige Wirkung von H_2S und Cl -Ionen zur Sol-Beständigkeit und unregelmässigen Reihe vergleichend untersucht.

(3) Die Beständigkeit ist stark vermindert durch Vorhandensein einer messbaren Menge von Cl -Ionen. Die unregelmässige Reihe ist, der Beständigkeit nach, unabhängig erkennbar.

(4) Zweitens wurden verschiedene Methoden des H_2S -Austreibens verglichen und dessen Beziehung zur Sol-Beständigkeit und unregelmässigen Reihe verfolgt.

(5) Dadurch wurde bestätigt, dass zum H_2S -Austreiben das Durch-leiten indifferenten Gase am besten ist und die Anwendung der Wärme möglichst zu vermeiden ist.

(6) Die Beständigkeit wird desto schlechter, je vollständiger H_2S ausgetrieben ist. Die unregelmässige Reihe bekommt in diesem Fall durch Beständigkeitsänderung auch keinen radikalen Einfluss.

(7) Es ist darauf aufmerksam gemacht, dass beide unbeständigen Sole, bei denen die eine wegen zu wenigem stabilisierenden H_2S , und die andere wegen zu vielen koagulierenden Cl -Ionen ihre Unbeständigkeit verursacht hat, ganz ähnliche Koagulationskurven ergeben, trotzdem die Oberflächenstruktur der Teilchen nicht als ähnlich angenommen werden kann.

(8) Das Resultat ergab, dass die unregelmässige Reihe von HgS -Sol mit der Oberflächenstruktur der Teilchen vielleicht nicht viel zu tun haben mag.

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

(8) E. A. Hauser, "Colloidal Phenomena", S. 93, New York and London (1939).