

ÜBER DIE KOLLOIDSYNTHESSE DURCH DAMPFEXPLOSIONEN
UND DIE KOLLOIDCHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN
DER DURCH DIESE METHODE HERGESTELLTEN
DISPERSEN SYSTEME.

(Fortsetzung*.)

Von Naoyasu SATA.

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

II. Spezielles. A. Quecksilber. Von dem Quecksilber-Hydrosol als ein Gegenstand der kolloid-chemischen Untersuchung hat man schon oft gehört; es hat auch als Arzneimittel zu therapeutischen Zwecken eine wichtige Bedeutung. Die Herstellungsmethodik hat sich bis vor kurzem fast nur auf den chemischen und elektrischen Weg beschränkt⁽¹⁷⁾; letzteren kann man eher als eine Art chemischen Weges betrachten, da er unter Anwendung derartig hoher Spannungen bzw. Stromstärke mit der rein mechanischen Dispergation nur wenig zu tun hat. Es ist noch nicht lange her, dass die rein mechanische Dispergation von I. Nordlund⁽¹⁸⁾ und dann von A. Gutbier⁽¹⁹⁾ untersucht wurde, und zwar untersuchte Nordlund die Verschiedenheit der Dispergationsmethodik und Gutbier entwickelte die Abhängigkeit der Stabilisatoren⁽²⁰⁾, während A. Feick die Polychromie des Quecksilbersols von verschiedener Beschaffenheit⁽²¹⁾ vergleichend untersucht hat. Im folgenden habe ich die Abhängigkeit des Stabilisierens erstens vom Gesichtspunkt zufälliger Verunreinigungen aus und zweitens, durch absichtliches Hinzufügen reiner stabilisierendwirkenden Substanzen, systematisch untersucht.

(a) **Einfluss zufälliger Verunreinigungen.** Den Staub muss man zuerst als wahrscheinlichste Verunreinigung ansehen. Der Stadtstaub, der hauptsächlich aus feinsten Russkohlenteilchen von verschiedenem Rauch besteht, kann nicht nur reine Kohle, sondern auch Humusstoffe und andere hochmole-

* Fortsetzung aus S. 455 dieses Bandes.

(17) The Svedberg, „Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe“, Dresden und Leipzig (1922).

(18) I. Nordlund, *Kolloid-Z.*, **26** (1920), 128; Diss. Upsala (1918).

(19) A. Gutbier, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **152** (1926), 163; **155** (1926), 199; **158** (1926), 99.

(20) A. Gutbier, I. Huber u. E. Kuhn, *Kolloid-Z.*, **19** (1916), 33; A. Gutbier u. A. Wagner, *Kolloid-Z.*, **19** (1916), 291.

(21) R. Feick, *Kolloid-Z.*, **37** (1925), 257.

kulare, teerartige organische Substanzen enthalten, die durch unvollständige Verbrennung entstanden sind. Alle diese Substanzen können stabilisierend wirken. Um den Einfluss des Staubes auf die Stabilität zu demonstrieren, habe ich die Kolloidsynthese in Staubextrakt ausgeführt.

Einige Uhrgläser, die zufälligerweise auf den Chemikalienschränken im Laboratorium mehrere Monate gestanden und sich mit Staub überzogen hatten, wurden mit Wasser gespült und das Spülwasser filtriert. Von dieser schwach schwarzen Flüssigkeit habe ich zuerst die qualitative anorganische Analyse ausgeführt. Das Resultat ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2.

Ionen	Cl	SO_4 u. SO_3	NH_3
Spuren		deutlich	deutlich

Bemerkung: Ausserdem gibt NH_4OH ganz wenigen Niederschlag von Hydroxyden.

Von den gefundenen Ionen ist nur Ammonium-Ion stabilisierend (oder wenigstens neutral) wirkend, worauf Bull und Söllner hingewiesen haben⁽²²⁾. Sonstige Ionen wirken alle koagulierend. Als Dispersionsmittel habe ich etwa 20 mal verdünnte Lösungen von dieser Flüssigkeit benutzt. Das Sol ist gleich nach der Explosion fast schwarzgrau und ganz undurchsichtig. Es wurde ein Teil mit doppeltem Filterpapier von Schleicher und Schüll Nr. 602 (extra hart) filtriert, und ein anderer Teil wurde unfiltriert in die Probiergläser von 20–25 mm. Durchmesser und 200 mm. Länge mit geschliffenem Glasstopfen aus garantiertem Hartglas gefüllt und beobachtet⁽²³⁾. Bis zu einer Woche zeigten beide gar keinen Unterschied und blieben undurchsichtig wie anfangs. Nach 5–8 Tagen setzte sich der undurchsichtigste Teil ab und liess eine schön bläulich opaleszierende, bei Durchsicht gelbe Flüssigkeit, zurück. Merkwürdigerweise vollzog sich dieser Vorgang bei dem filtrierten Präparat viel langsamer als bei dem unfiltrierten, und das Sol war auch bei ersterem viel konzentrierter. Daraus konnte man vermuten, dass im Filterpapier etwaige stabilisierend wirkende Substanzen vorhanden waren, die sehr wahrscheinlich auch Staub sein konnten. Den Einfluss des Filtrierens auf die Stabilität hat

(22) H. Bull u. K. Söllner, *Kolloid-Z.*, **60** (1930), 264.

(23) Wenn nicht besonders erwähnt, wurden während meiner ganzen Versuche Probiergläser von dieser Grösse benutzt. Betreffend ihre Glasqualität und Reinigung, siehe N. Sata, *Kolloid-Z.*, **71** (1935), 49.

schon H. Gessner⁽²⁴⁾ an V₂O₅-Sol untersucht und gefunden, dass die Behandlung einen, in der Ordnung der elektrischen Leitfähigkeit erkennbaren Einfluss ausübt, welcher für die Stabilität der Kolloide manchmal genügende Größenordnung ist. Ausserdem darf man die Wirkung nichtleitender Substanzen, wie Staub, organische Substanzen usw. nicht ausser acht lassen. Diesen Vorgang erkennt man deutlich an Abb. 10. Diese Sole sind bis zu

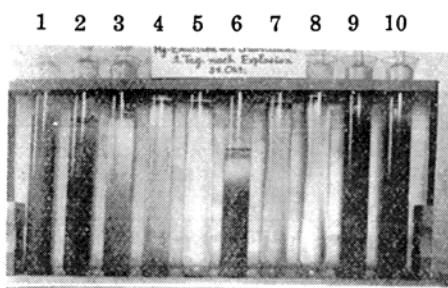


Abb. 10.

1. Kork-Extrakt (filtriert)
2. Kork-Extrakt (unfiltriert)
3. Teil B (ausgestromter Teil)
4. Na₂SO₃ (filtriert)
5. Na₂SO₃ (unfiltriert) } 0.01 Mol/l.
6. Na₂SO₃ (Teil B)
7. Pikrinsäure, Spur (filtriert)
8. Pikrinsäure, Spur (unfiltriert)
9. Staub-Extrakt (filtriert)
10. Staub-Extrakt (unfiltriert)

einem Jahr ohne Veränderung geblieben. Nach 1.5 Jahren hat das unfiltrierte Sol ganz klar (Tyndall-Kegel ist aber noch sehr stark) abgesetzt, wohingegen das filtrierte 1/5 von oben ganz klar und 4/5 von unten noch schön bläulich opaleszierend geblieben ist. Daraus sieht man, dass Staub, obwohl er koagulierende Ionen enthält, sehr stark stabilisierend wirkt. Seine Hauptbestandteile sollen, wie schon bemerkt, Humusstoffe und andere teerartige hochmolekulare Verbindungen sein, von denen wir noch nichts Genaueres wissen.. Jedenfalls möchte ich darauf aufmerksam machen, dass man bei der Kolloidsynthese auf die Reinigung der Apparate usw. besondere Sorgfalt verwenden muss.

Zweitens ist die Wirkung angebrannten Korks als zufällige Verunreinigung zu bezeichnen. Durch oben ausgeführten Versuch ist es bestätigt, dass die Hauptbestandteile der stabilisierend wirkenden Substanzen von Staubextrakt, von Kohle und anderen unvollständig verkohlten Substanzen stammten. So war es für mich zunächst nötig, die Wirkung der Kohle, die aus Kork entstanden ist, zu untersuchen, da dies auch eine wichtige Verunreinigung in meiner Untersuchung bedeutete. Zu diesem Zwecke stellte ich folgenden Versuch an.

Es wurde ein Apparat ohne automatischen Verschluss benutzt. Nach der Explosion sprang natürlich das Explosionsrohr mit dem halbverbrannten Kork

(24) H. Gessner, *Kolloid-Bihefte*, **19** (1924), 226.

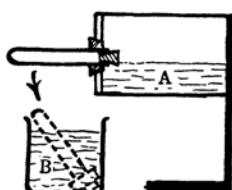


Abb. 11.

weg, und die Hälfte der Flüssigkeit strömte aus. Diese wurde, wie Abb. 11 schematisch zeigt, mit einem Becher aufgefangen. In dem Gefäß blieb noch unberührtes, reines Sol A. Ein Teil davon wurde filtriert, und dieser wurde ebenso wie der unfiltrierte und herausgestromte Teil B wie gewöhnlich in den Probiergläsern beobachtet. Der Sedimentationsvorgang ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

	Im Gefäß gebliebener Teil A		Herausgestromter und mit gebrannten Kork berührter Teil B
	unfiltriert	filtriert	
Anfangs alle gleich grauschwarz undurchsichtig			
Nach 1 Tag*	20 mm. von oben ganz klar, unten weisslichgrau	5 mm. von oben bläulich klar, unten undurchsichtig	
Nach 3 Tagen	alles ganz klar abgesetzt. Tyn-dallkegel stark	Nach 14 Tagen setzt sich der undurchsichtige Teil ab, und es bleibt schön bläulich opaleszierendes, homogenes Sol zurück.	
Nach 1.5 Monaten	ganz klar optisch leer	Einige mm. von oben fängt es an ganz klar abzusetzen.	keine Änderung
Nach 7 Monaten	—	ganz klar abgesetzt	keine Änderung
Nach 1 Jahr u. 1 Monat	—	—	1/5 ganz klar 4/5 bläulich grau

* Siehe auch Abb. 10.

Hierdurch wurde erstens die stabilisierende Wirkung von Filtrerpapier wieder bestätigt und zweitens, dass angebrannter Kork, wie wir vermuteten, stabilisierende Substanzen enthält. So ist es erklärt, dass die stabilen Sole in meinem vorläufigen Versuch hauptsächlich durch angebrannten Kork stabilisiert worden waren, und auch, dass mit dem Apparat mit automatischem Schluss ohne Zusatz eines Stabilisators keinesfalls stabile Sole zu erhalten sind, worauf ich nachher wieder zurückkomme. Hierbei möchte ich nochmals darauf aufmerksam machen, dass bei der Kolloidsynthese sehr oft die Verunreinigungen nicht nur koagulierend (was sofort bemerkbar ist) wirken, sondern auch stabilisierend, wie in diesem Fall, wobei man von der Wirkung des Stabilisators oft enttäuscht wird.

(b) **Reine anorganische Stabilisatoren.** (1) *Allgemeines.* Nach der Theorie⁽²⁵⁾ von v. Weimarn über die Dispergation und über den dispersoiden Parasitismus besitzt die Stabilitätskurve einer Reihe disperser Systeme mit verschiedenen Stabilisator-Konzentrationen in allen Fällen ein Maximum, wenn nicht andere Variablen, die einen Einfluss auf die zeitliche Existenz disperser Systeme ausüben, dies verhindern. Diese Tatsache ist schon oft von ihm selbst und seinen Mitarbeitern⁽²⁶⁾ bestätigt worden.

Mit den Fortschritten auf dem Gebiet der Präzisionsuntersuchungen der Feinstruktur der Kolloidteilchen, besonders dank den Arbeiten von Wo. Pauli und seinen Mitarbeitern⁽²⁷⁾, ist es uns allmählich klar geworden, dass die Kolloidteilchen durch Ionenkomplexe stabilisiert werden, die durch Adsorption oder lockere chemische Bindungen an den Kolloidteilchen adsorbiert oder verbunden sind, die durch chemische Oberflächen-Reaktion⁽²⁸⁾ zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel entstanden sind. Die Schwierigkeit des Studiums liegt darin, dass diese Ionenkomplexe nur in adsorbiertem Zustand stabil sind, und dass es uns noch nicht möglich ist, sie in freiem Zustand zu isolieren.

Ich habe gerade festgestellt, dass Staub, angebrannter Kork usw., deren genaue chemische Zusammensetzung wir nicht wissen, bei dieser Kolloidsynthese durch Explosion stabilisierend wirken, und die Sole aus reinem Dispersionsmittel und reiner disperser Phase, in diesem Fall Quecksilber und Wasser, keinesfalls beständig bleiben. Bei weiterem Verfolgen des Stabilisierungsvorganges muss man noch einfachere Stabilisatoren verwenden, deren chemische Zusammensetzungen unbekannt sind. Als solche von den einfachen anorganischen Verbindungen habe ich ausgewählt: Natriumsulfit, Natriumsulfid und Natriumjodid. Sie sind alle an sich schon nicht stabile Verbindungen, und es ist zu erwarten, dass sie mit Quecksilber in kolloiden Dimensionen leicht in verschiedene Oberflächenkomplexe übergehen. Da E. Saur und D. Steiner⁽²⁹⁾ das Entstehen von Quecksilbersulfid, durch Mischen kolloiden Quecksilbers mit kolloidem Schwefel, experimentell bestätigen konnten, kann man auch bei der Reaktion kolloider Quecksilber und oben- genannter Verbindungen interessante Resultate erwarten. Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt.

(25) P. P. von Weimarn, *Kolloid-Z.*, **4** (1909), 127; *Kolloid-Bihefte*, **1** (1910), 105; *Kolloid-Z.*, **37** (1925), 151; „Kolloides und kristalloides Lösen und Niederschlagen“ Bd. 2, S. 541–638, Kyoto (1921).

(26) E. Iwase, *Kolloid-Z.*, **45** (1928), 31; P. P. von Weimarn u. S. Utzino, *Memoires Coll. Sc. Kyoto Imp. Univ.*, **8** (1925), 291.

(27) Wo. Pauli, „Elektrochemie der Kolloide“, Wien (1929); „Kolloid-Elektrolyt“, *Trans. Faraday Soc.*, **31** (1935), 1.

(28) „Kapillarchemie“, Bd. II, S. 223.

(29) *Kolloid-Z.*, **73** (1935), 45.

Zuerst habe ich eine 0.1 mol Lösung hergestellt, und durch Verdünnen wurden die Lösungen bis 0.000001 mol vorbereitet. Das Synthesen-Gefäß wurde mit den Lösungen gefüllt, und eine Explosion angestellt. Nach derselben wurden die Sole für etwa 30 Minuten stehen gelassen, um gröbere Teilchen sich absetzen zu lassen, ca. 50 c.c. davon wurden in ein Probierglas gegossen und beobachtet. Weil vorher festgestellt wurde, dass das Filtrieren stabilisierend wirkt, habe ich in folgenden Versuchen die Stabilität der Sole ohne Filtrieren untersucht.

(2) *Natriumsulfit* (E. Merck, rein trocken). 0.1 mol Lösung: Anfangs undurchsichtig grau-schwarz. Nach einem Tag wird es fast klar und nach 2 Tagen ganz klar abgesetzt, bis kein Tyndall-Kegel mehr zu merken ist. 0.01 mol Lösung: Anfangs undurchsichtig. Nach 1 Std. halbdurchsichtig, Durchsichtsfarbe gelblich-braun. Nach 1 Tag aber setzt es fast ganz klar, bleibend Spuren von bläulicher Färbung, ab. Nach 2 Tagen ist es ganz klar, und die Spuren bläulicher Färbung bleiben noch einige Tage. 0.0001 mol Lösung: Wie oben, aber noch unstabiler. 0.000001 mol Lösung: Wie oben, aber nach 2 Tagen bleibt zwar noch wenig, aber doch merkliche Trübung, die einige Monate anhält, aber vielleicht durch irgendwelche andere Verunreinigungen verursacht wird.

Zusammenfassend könnte man von der Wirkung des Natriumsulfits darauf schliessen, dass es bei allen Konzentrationen keine stabilisierende Wirkung hat, sondern sogar koagulierend wirkt, weil bei manchen Versuchen anfangs die gelbbraune Durchsichtsfarbe, das Zeichen kolloider Dispersität, bemerkt worden ist, trotzdem nach 2 Tagen schon praktisch alles abgesetzt war. Bei einigen Proben von dieser Reihe mit Natriumsulfit habe ich auch feststellen können, dass Filtrieren und gebranntes Kork die koagulierende Kraft von dieser Verbindung überwiegt, und das Sol stabilisiert (Abb. 10). Dieselbe Aufnahme zeigt noch einen Versuch mit Pikrinsäure, da diese auf die Kohle-Dispergation stabilisierend wirkt⁽³⁰⁾ und man daher in meinem Fall auch derartige Wirkungen erwarten konnte, aber das Resultat ergab im Gegenteil ganz und gar koagulierende Wirkungen.

(3) *Natriumsulfid* (Kahlbaum, zur Analyse und Reagens D. A. B. 6). 0.1 mol Lösung: Anfangs schwarz-grau, ganz undurchsichtig. Nach 1 Tag aber setzt es fast ganz klar ab und nach 4 Tagen ist bereits kein Tyndall-Kegel mehr zu merken. 0.01 mol Lösung: Anfangs wie oben, schwarzgrau undurchsichtig. Nach 5 Tagen wird es halbdurchsichtig mit orange-roter Durchsichtsfarbe. Aufsichtsfarbe ist noch schwarzgrau, es erhält aber einen bräunlichen Ton. Nach etwa 3-4 Monaten wurde es weisslich-grau mit bläu-

(30) Wo. Ostwald, *Kolloid-Z.*, **43** (1927), 227.

licher Opaleszenz und blieb so stabil bis zu 10 Monaten. Nach 10 Monaten fängt es allmählich an, sich abzusetzen und setzt bis zu einem Jahr fast ganz klar ab. 0.001 mol Lösung: Anfangs ist sie wie immer schwarzgrau undurchsichtig. Sedimentationsvorgang ist in diesem Fall mehrfarbig. Der undurchsichtige Teil erhält nach 4 Tagen einen gelblich-braunen Ton und ändert sich allmählich zu orange-gelb und wird endlich nach 10 Tagen schön goldgelb. Nach etwa 2 Monaten verschwindet dieser Ton und es bleibt eine schöne bläulich-opaleszierende Flüssigkeit. Das Sol fängt etwa nach 6 Monaten an, von oben her ganz klar abzusetzen, bis nach 11–12 Monaten alles ganz klar wird. 0.0001 mol Lösung: Anfangs wie oben, nach 1 Tag weisslich-grau, halbdurchsichtig. Nach 2 Tagen oben 10 mm. bläulich-opaleszierend-durchsichtig, unten bräunlich-grau, halbdurchsichtig. Nach 1.5 Monaten fängt es an, klar abzusetzen und nach 2 Monaten setzt es ganz klar ab. 0.00001 mol Lösung: Das Sol ist sehr unstabil, und zwar wird es nach 1 Tag ganz klar und nach 10 Tagen ist kein Tyndall-Kegel mehr zu merken.

Die Ergebnisse sind auf Abb. 12 graphisch dargestellt; Lebensdauer sind als Ordinate und Stabilisatorkonzentrationen als Abzissen gezeichnet. Die Kurve zeigt ein ausgesprochenes Maximum bei der Stabilisatorkonzentration von etwa 0.01 mol. Der Sedimentationsvorgang ist auf Abb. 13–15 erkennbar, und zwar, zeigen Abb. 13 u. 14 auch dabei den Einfluss des Filtrierens, das ausgesprochen stabilisierend wirkt, und Abb. 15 stellt den Einfluss der Verunreinigung dar; man sieht darauf Teil A (siehe Abb. 11), welcher ganz rein im Gefäß geblieben ist und Teil B, der aus dem Gefäß ausgestromt ist und dabei verunreinigt wurde, was zugleich stabilisierend wirkte.

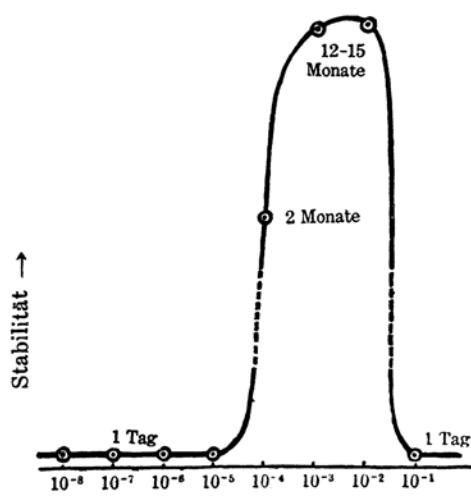
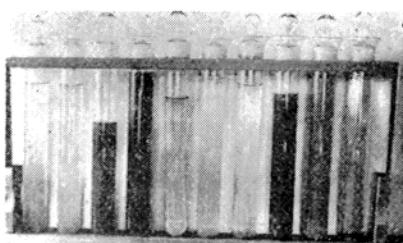


Abb. 12.

Kurz zusammenfassend konnte ich von der Wirkung des Natriumsulfids auf Folgendes schliessen: Durchschnittlich erhält man mit der Natriumsulfid-Lösung als Dispersionsmittel gleich nach der Explosion schwarz-graues Sol. Im bestimmten Bereich der Salzkonzentrationen merkt man nach dem Absetzen eines schwarz-grauen Teiles, dass das System einen schönen gold-gelben Ton zeigt. Das Stabilitätsoptimum liegt auch in dieser Gegend. Daraus kann man schliessen, dass das Natriumsulfid mit Quecksilber durch

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10



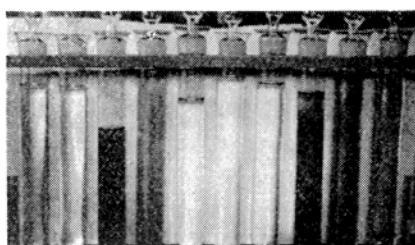
Na_2S -Konzentration (Mol/l.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	10^{-1}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	10^{-1}
unfiltriert					filtriert				

Abb. 13.

(Na_2S -Lösung: 5 Std. nach der Explosion.)

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10



Na_2S -Konzentration (Mol/l.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	10^{-1}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	10^{-1}
unfiltriert					filtriert				

Abb. 14.

(Wie oben: Nach 2 Tagen.)

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10



Na_2S -Konzentration (Mol/l.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
Teil A					Teil B				

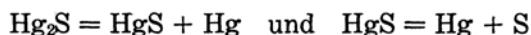
Abb. 15.

Oberflächenreaktionen ca. 2 Sorten von Komplexen liefert, nämlich schwärzliche und goldgelbliche, die stabilisierend oder koagulierend wirken, je nach den Konzentrationen. Vom Standpunkt reiner anorganischer Chemie aus, sind mögliche Verbindungen zwischen Quecksilber und Natriumsulfid, Hg_2S und HgS , und zwar ist $\text{Hg}_2\text{S}^{(31)}$ die unstabilere Form, die gewöhnlich schwarz

(31) Gmelin-Krauts, „Handbuch d. anorg. Chem.“, Bd. V (II), S. 570, Heidelberg (1914).

oder bräunlich-schwarz ist und sich durch Wärme oder Licht⁽³²⁾ leicht in HgS und Hg zersetzt. Ausserdem hat C. Baskerville⁽³³⁾ gezeigt, dass Hg₂S, mit Luft in geschlossenem Rohr erhitzt, eine kontinuierliche Farbänderung von weiss-gelb → orange-gelb → braun → schwarz aufweist.

Bei meinem Versuch habe ich auch bemerkt, dass die Sole, die in 0.01–0.001 mol Na₂S-Lösung hergestellt waren, folgende Farbänderung ergaben; nämlich anfangs schwarzgraues, undurchsichtiges Sol, nach 4 Tagen wurde es bräunlichgelb bis orangegelb und von 10 Tagen ab schön goldgelb, bis sich nach 2 Monaten alles absetzte. Aus dieser Tatsache kann man ersehen, dass wenigstens eine Sorte von Mercuro- oder Mercuri-Sulfiden hier in meinem Fall entstanden sind. Weil HgS eine beständiger Form ist, könnte man vermuten, dass bei Explosion von Quecksilber in die Na₂S-Lösung, im ersten Moment, durch Oberflächenreaktion auf kolloiddisperses Hg-Teilchen, ein Gemisch von Hg₂S und HgS entstanden wäre. Hier findet die stufenweise Zersetzung etwa wie folgende Formel zeigt, statt:



Ein Teil von HgS bleibt in der Lösung und wirkt als Koagulator bzw. Stabilisator, je nach der Konzentration, weil HgS in Na₂S-Lösung ziemlich löslich ist⁽³⁴⁾. Nach Alsberg⁽³⁵⁾ scheint diese Reaktion auch umkehrbar zu verlaufen, besonders in alkalischer Lösung:



Daraus muss man schliessen, dass in unserem Fall bei der Explosion komplizierte, chemische Vorgänge bei geeigneten Na₂S-Konzentrationen vor sich gehen, wie man es durch die Vielfarbigkeit des Systems vermuten kann. Dagegen entsteht aber, bei extrem konzentrierten oder verdünnten Salzkonzentrationen, in den Systemen Hg₂S oder HgS, aber nur in schwarzen Modifikationen. Wenn aber Hg₂S entsteht, ist es sehr möglich, dass sich rotes HgS durch seine Zersetzung⁽³⁶⁾ abscheidet und die Färbung des Systems verursacht. Da wir in den Konzentrationen beider extremen Fälle keine Farbänderung gemerkt hatten, könnte man vielleicht sagen, dass sich dort nur HgS in schwarzer Modifikation gebildet hätte.

(32) J. W. Mellor, „A Comprehensive Treatise on Inorg. and Theoret. Chem.“, Bd. IV, S. 944, London (1923); U. Antonny, *Gazz. chim. ital.*, **1** (1894), 194.

(33) Mellor, *loc. cit.*, Bd. IV, S. 944; *J. Am. Chem. Soc.*, **25** (1903), 799.

(34) Gmelin-Krauts, *loc. cit.*, V (II), S. 584.

(35) Alsberg, *Chem. News*, **23** (1871), 73; Pascal, „Traite de chim. min.“ VIII, S. 902.

(36) Gmelin-Krauts, *loc. cit.*, S. 570.

Anschliessend möchte ich darauf aufmerksam machen, dass das freie metallische Quecksilber doch mit Natriumsulfid bei gewöhnlicher Temperatur reagiert, was man in gewöhnlichem Zustande niemals erwarten konnte, ausser wenn die Reaktion in kolloidem Zustand geschieht, wie in unserem Fall. Es ist aber selbstverständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass schon zwischen kolloidem Quecksilber und Schwefel keine chemische Reaktion vor sich geht, wie von E. Sauer und D. Steiner⁽³⁷⁾ nachgewiesen wurde. Die Reaktionsprodukte, deren chemische Zusammensetzung wir noch nicht genau wissen, scheinen als adsorbiertes Zustand eine stabilisierende Wirkung bei geeigneter Konzentration auszuüben.

(4) *Natriumjodid* (E. Merck, reinst. D.A.B. 6). 0.1 mol Lösung: Sehr unstabil und nach 5 Stunden schon ganz klar abgesetzt, obwohl sie anfangs schwarzgrau undurchsichtig war. 0.01 mol. Lösung: bleibt 1/2 Tag undurchsichtig, schwarzgrau; dann fängt sie an abzusetzen. Nach 2 Tagen, während welchen 1/3 ganz klar abgesetzt und 2/3 noch grau undurchsichtig sind, geschieht plötzlich in dem undurchsichtigen Teil eine schön grüngraue Färbung, wie japanisches Teepulver. Dieser setzt am 4. Tag ganz klar ab und hinterlässt auf dem Boden des Probierglases einen grünen Niederschlag. 0.001 mol Lösung: Grüne Färbung kommt schon bei 3.5 stündigem Stehen nach der Explosion vor, wo das Sol noch ganz undurchsichtig ist. Nach 1/2 Tag fängt es an abzusetzen, und nach einer Woche ist das Sol ganz klar geworden. In diesem Fall bleibt auch grüner Bodensatz wie beim vorherigen Versuch. 0.0001 mol Lösung: Grau-silbernes Sol fängt vom 1. Tag an abzusetzen, aber hier bleibt der obere Teil halbdurchsichtig, schwach grau, bläulich opaleszierend. Nach 10 Tagen ist die ganze Flüssigkeit homogen bläulich-grau, mit schöner bläulicher Opaleszenz und so stabilisiert, bleibt sie ohne Veränderung bis zu 4 Monaten und fängt dann allmählich an abzusetzen, bis sie nach 11 Monaten fast ganz klar wird. 0.00001 mol Lösung: Ein graues, undurchsichtiges Sol fängt sofort an abzusetzen, welches nach 3 Tagen ganz klar wird.

Die Ergebnisse sind auf Abb. 16 und 17 dargestellt. Auf Abb. 17 sieht man wieder, dass der herausgestromte Teil B durch irgendeine Verunreinigung stabilisiert ist.

Durch umstehend ausgeführte Untersuchungen wurde bestätigt, dass das Quecksilber auch mit Natriumjodid bei der Reaktion kolloiddispersen Systems reagiert, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht stattfindet. Die entstandene Verbindung besitzt eine schöne, grüne Farbe. Das Entstehen dieser Verbindung macht sich erst einige Stunden nach der Reaktion (Explosion), durch Farbänderung des Systems von grau zu grün, bemerkbar. Es ist mir noch

(37) *Kolloid-Z.*, **73** (1935), 45.

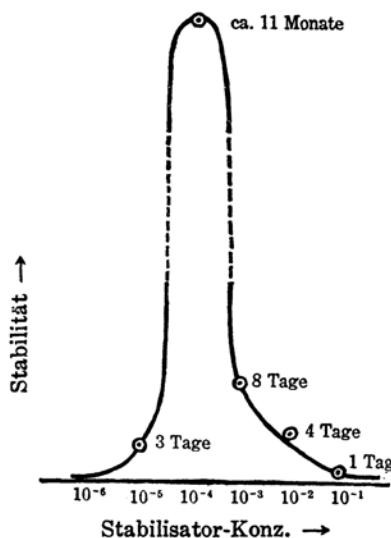


Abb. 16.

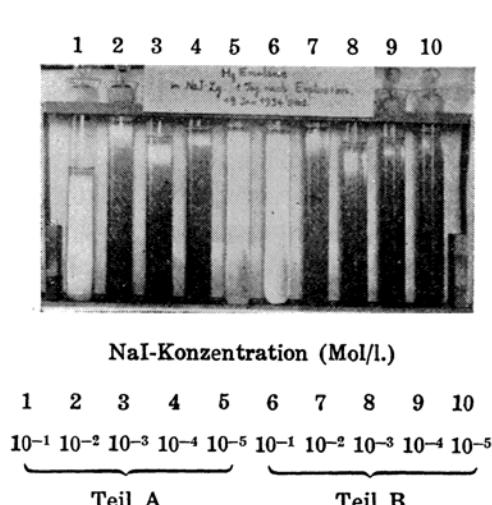


Abb. 17.

unbekannt, ob diese grüne Verbindung erst nach einigen Stunden entsteht, oder ob die grüne Farbe erst einige Stunden nach dem Absetzen größerer Quecksilberteilchen zu sehen ist; und zwar scheint es, dass sie koagulierend wirkt, da das grüne Sol schon nach einigen Tagen absetzt. Dagegen liegt das Stabilitäts optimum bei etwa 0.0001 molarer NaI-Konzentration. Daraus könnte man schliessen, dass diese grüne Verbindung bei sehr kleiner Konzentration auch stabilisierend wirkt. Aber es ist in diesem Fall beachtenswert, dass hier das stabile Bereich sehr schmal ist, und zwar nur in der Nähe der Salzkonzentration von 0.0001 mol liegt, im Vergleich zu dem Fall mit Natriumsulfid, wo sich das stabile Bereich der Salzkonzentrationen von 0.01 mol. bis 0.001 und noch weiter erstreckte (Siehe Abb. 2).

Ich möchte jetzt über die Natur dieser grünen Verbindung bemerken. Zwischen Quecksilber und Jod sind zwei richtige Verbindungen bekannt, nämlich Quecksilberjodid (HgI_2) und Quecksilbersubjodid (HgI). Wegen der wohlbekannten, interessanten Umlagerung durch Wärme von gelb zu roter Modifikation, ist Quecksilberjodid (HgI_2) sehr eingehend studiert worden, aber über die grüne Modifikation oder die Entstehung der grünen Farbe wurde noch niemals berichtet⁽³⁸⁾. Das Quecksilbersubjodid (HgI) hingegen wurde bisher weniger studiert; bei ihm hat man jedoch von Anfang an auf die grüne Modifikation aufmerksam gemacht⁽³⁹⁾, die nämlich nach den genaueren

(38) Gmelin-Krauts, *loc. cit.*, Bd. V (II), S. 766; Mellor, *loc. cit.*, Bd. IV, S. 895.

(39) Mellor, *loc. cit.*, Bd. IV, S. 897; R. Varet, *Ann. chim. physiq.*, (7), 8 (1896), 92; *Compt. rend.*, 120 (1895), 1504, 1114.

Untersuchungen von M. François⁽⁴⁰⁾ ganz anders erklärt worden waren. Nach M. François gibt es nämlich nur eine Modifikation, und zwar ist sie rein gelb wie Bleichromat. Er hat experimentell bestätigt, dass dieses gelbe Subjodid seine Farbe von gelbgrün zu grün durch Mischen mit feinverteiltem Quecksilber, wenn feinverteiltes Quecksilber zusammen vorhanden ist, ändert. Das Verhalten unseres dispersen Systems stimmt darin vollkommen mit der Ansicht von M. François überein. Nämlich gleich nach der Explosion sieht man keine grüne Farbe, weil vielleicht zuviel disperses Quecksilber in diesem System vorhanden ist, und einige Stunden nach dem Absetzen dieses Quecksilbers lässt sich erst die grüne Farbe feststellen. Also konnte ich konstatieren, dass durch die Explosion das Subjodid entsteht, das an der Oberfläche kolloiden Quecksilbers adsorbiert und stabilisierend wirkt als Ionenkomplex, wie bei dem Prinzip, das Wo. Pauli⁽⁴¹⁾ behauptet. Nach E. Beckmann und A. Stock⁽⁴²⁾ entsteht das grüne Produkt bei gewöhnlicher Temperatur nur aus metallischem Quecksilber und Jodlösungen in organischen Lösungsmitteln und aus den wässrigen Lösungen erhält man nur ein braunrotes Produkt. Ausserdem beträgt die Löslichkeit⁽⁴³⁾ von Mercurojodid in Wasser etwa 0.042 g. / 100 c.c. Der Wert ist nicht sehr gross in gewöhnlichem Sinne, aber vom Standpunkt der Kolloidchemie aus, ist er insofern beachtlich⁽⁴⁴⁾, als er koagulierend oder stabilisierend wirken kann, je nach den Konzentrationen, wie aus Abb. 16 ersichtlich ist. Hiervon hat man wiederum ein Beispiel, dass bei der Kolloid-Dimension eine chemische Reaktion stattfindet, die unter gewöhnlichen Bedingungen nicht geschieht.

(c) Einfluss des Lichtes (Ultraviolettrahmen) auf die Stabilität. Wie schon oft erwähnt⁽⁴⁵⁾, sind Natriumsulfide und Natriumjodide sowie auch Sulfide und Jodide von Quecksilber in grossem und kleinerem Masse lichtempfindlich, d. h. die erwähnten, chemischen Vorgänge können durch Belichtung beeinflusst werden. Deshalb kann man leicht annehmen, dass die Wirkungen dieser Verbindungen auf die Stabilität der dispersen Systeme von Quecksilber auch durch Licht beeinflusst werden. Um diese Verhalten klarzumachen, habe ich noch folgenden Reihe von Untersuchungen angestellt. Nach den Explosionen wurden die Sole in zwei Probiergläser gefüllt, wovon das eine in

(40) Mellor, *loc. cit.*, S. 897; M. François, *Compt. rend.*, **122** (1896), 193.

(41) Wo. Pauli, „Elektrochemie der Kolloide“, Wien (1929); *Trans. Faraday Soc.*, **31** (1935), 1.

(42) E. Beckmann u. A. Stock, *Z. physik. Chem.*, **17** (1895), 107; auch Mellor, *loc. cit.*, S. 896.

(43) Gmelin-Krauts, *loc. cit.*, V (II).

(44) H. Gessner, *Kolloid-Beihete*, **19** (1924), 226.

(45) Mellor, *loc. cit.*, IV, S. 899.

einen dunklen Schrank gestellt und das andere den Ultraviolettrahmen einer Quarzlampe⁽⁴⁶⁾ ausgesetzt wurde. Der Sedimentationsvorgang ist wie bei den vorigen Versuchen beobachtet worden und zeigte folgende Ergebnisse.

(1) *Versuche mit Natriumjodid-Lösungen.* Die Sole wurden für einige Tage nur während der Tageszeit, etwa 8 bis 9 Stunden, belichtet. Wenn kein Unterschied im Vergleich zu den unbelichteten bemerkt wurde, wurde die Belichtung ausgeschaltet, und die Sole im Tageslicht aufbewahrt. Wenn aber die belichteten Sole sich merklich von den unbelichteten unterschieden, wurden sie weiter belichtet, bis sich keine Änderung mehr zeigte.

0.1 mol Lösung: Belichtet und unbelichtet, beide Teile setzen schon in 10 Stunden ganz klar ab. 0.01 mol Lösung: Hier sieht man einen sehr merklichen Unterschied zwischen dem belichteten Sol und dem unbelichteten. Ersteres erhält nämlich nach 5 Stunden eine grünliche Färbung und setzt nach einem Tag ganz klar ab. Der unbelichtete Teil dagegen bleibt einen ganzen Tag grau undurchsichtig, ohne grüne Färbetonung. Vom 2. Tag ab beginnt er abzusetzen, bis er nach 6 Tagen ganz klar wird. Es ist merkwürdig, dass man in diesem Fall einen grünen Bodensatz bemerkt, obwohl man während des Absetzens keine grüne Färbung sah (es könnte auch möglich sein, dass der Vorgang sich während der Nachtzeit vollzog). 0.001 mol Lösung: Das Belichten lässt deutlich seinen Einfluss merken, und zwar fängt der belichtete Teil, der anfangs grau undurchsichtig war, nach 2 stündigem Belichten, an grünlich zu werden. Die grüne Färbung nimmt immer mehr zu und erreicht ihr Maximum nach etwa 3 Stunden und nimmt dann wieder ab, wobei sich ein grau undurchsichtiger Teil absetzt. Das System wird nach 2 Tagen fast ganz klar mit Spuren grünlich blauer Trübung, die nach 10 Tagen ganz verschwindet. Der unbelichtete Teil zeigt dagegen erst nach 1 Tag eine schwach grüne Färbung, während das System schon halbdurchsichtig ist. Die grüne Farbe verschwindet an demselben Tag, und das System wird allmählich klarer, bis es nach 10 Tagen ganz klar ist. 0.0001 mol Lösung: Ein Teil wurde für 1 Tag belichtet, zeigt aber keinen Unterschied von dem unbelichteten. Beide bleiben wie bei dem vorhergehenden Versuch sehr stabil, und nur zuletzt setzt der belichtete Teil nach 11.5 Monaten ab, wohingegen der unbelichtete nach 12.5 Monaten ganz klar absetzt. 0.00001 mol Lösung: Beide gleich sehr unstabil, setzen nach 1 Tag ganz klar ab.

Die Ergebnisse obiger Versuche sind in Abb. 18 und 19 dargestellt.

(46) Quecksilberquarzlampe ist mir von Herrn Prof. Asada, aus dem physikalischen Institut der Osaka-Universität zur Verfügung gestellt worden, dem ich in dieser Stelle herzlichst danken möchte.

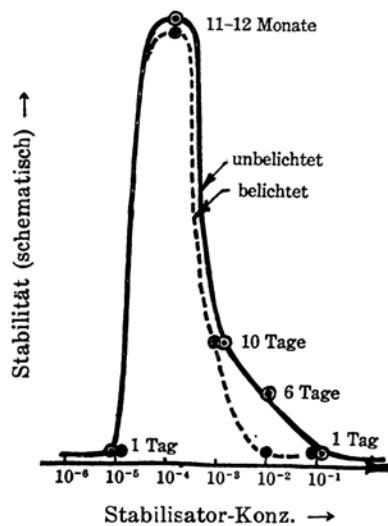
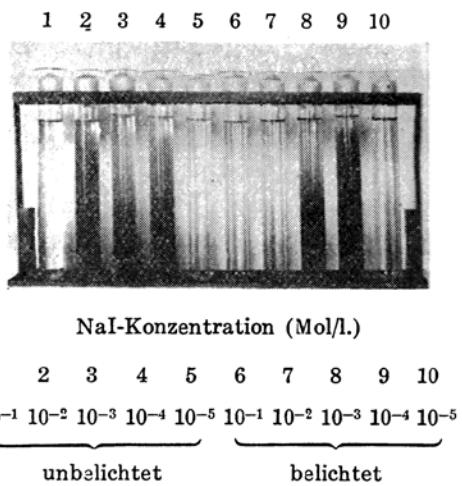


Abb. 18.

Abb. 19.
(1 Tag nach der Explosion)

Über die Versuchsergebnisse möchte ich folgendes bemerken; belichtetes Sol setzt durchschnittlich etwas schneller ab als unbelichtetes, aber der Unterschied ist nicht so gross. Der Unterschied könnte auch noch, ausser durch die ultraviolettrahmen, durch Wärmestrahlen verursacht werden, worauf ich nachher noch zurückkomme. Beim Versuch mit 0.01 mol Lösung, wobei die Konzentration grüner Verbindungen das Maximum erreicht, lässt sich ein merklicher Unterschied beweisen; das belichtete Sol setzt nämlich bereits in einem Tag ab, wozu das unbelichtete 6 Tage braucht.

(2) *Versuche mit Natriumsulfid-Lösungen.* 0.1 mol Lösung: Belichtet und unbelichtet, unstabil. Nach 7 Stunden sind sie fast abgesetzt, und nach 1 Tag ganz klar. 0.01 mol Lösung: Bei dieser Konzentration scheint die Stabilität ihr Maximum zu erreichen, und der Lichteffekt lässt sich auch nicht in zu grossem Masse bemerken. Nach 10 Tagen werden die belichtete sowie die unbelichtete Flüssigkeit fast gleich bläulich-grau, halbdurchsichtig, mit gelbbrauner Durchsichtsfarbe, trotz 10 tägiger Belichtung (natürlich jeden Tag ca. 7-8 Stunden während der Tageszeit). So bleiben sie 3 Monate stabil und setzen allmählich ab, und nach 5 Monaten werden sie klar lila-blau, und bleiben bis zu mehr als 1 Jahr stabil. Der unbelichtete Teil zeigt fast dieselben Vorgänge und dieselbe Stabilität. Es ist hier zu bemerken, dass die Stabilität durch das Belichten fast nicht beeinflusst wird. 0.001 mol Lösung: Hier überzeugt man sich wieder sehr deutlich vom Lichteffekt. Das belichtete Sol bleibt einen Tag ganz undurchsichtig, ebenso wie das unbelichtete. Am

zweiten Tag aber wird ersteres halbdurchsichtig mit gelbbräunlicher Durchsichtsfarbe, und nach dem 3. Tag hat es ganz klar abgesetzt. Das unbelichtete Sol fängt nach 1 Tag an, von oben her ganz allmählich abzusetzen, und es bleibt eine bläulich opaleszierende Flüssigkeit mit orange-gelber Durchsichtsfarbe zurück. Nach 3 Monaten verliert es die opaleszierende Trübung und wird lila-blau; so bleibt es bis zu 10.5 Monaten und von diesem Zeitpunkt an wird es ganz klar. Hier in diesem Versuch hat man keine gold-gelben Farbtöne bemerkt wie in vorherigem Versuch. Man könnte es so verstehen, dass vielleicht die Bedingungen beim Moment der Explosionen nicht die gleichen sind, obwohl dasselbe Quecksilber und dieselbe Salzkonzentration benutzt wurde, aber vielleicht differierte etwa der Dampfdruck oder die Erhitzungstemperatur sowie die Menge kolloiddispersen sowie grobdispersen Quecksilbers, alles Bedingungen, die wir noch nicht kontrollieren können. Da aber die Absetzungsvorgänge und die Stabilität immer übereinstimmen, so muss man daraus schliessen, dass die Farberscheinung hauptsächlich mit den kolloid-unabhängigen, groben Teilen des Systems überdeckt worden war.

0.0001 mol Lösung: Das belichtete Sol fängt sehr schnell an, abzusetzen, und zwar wird es nach 1 Tag ganz klar; das unbelichtete Sol dagegen setzt sehr langsam ab, und es bleibt eine bläulich durchsichtige Flüssigkeit zurück. Nach 7 Tagen ist es fast homogen bläulich, nur 10 mm. von unten her bleibt es noch ganz bräunlich-grau, undurchsichtig. Nach 10 Tagen fängt es von oben an, ganz klar abzusetzen, bis es schliesslich nach 1 Monat ganz klar wird.

0.00001 mol Lösung: Beide sehr unstabil, setzen sie nach einem Tag ganz klar ab.

Es wurde noch eine Serie von Versuchen mit Natriumsulfid zur Kontrolle ausgeführt, weil in diesem Fall manchmal grosse Lichteffekte bemerkt worden waren; und ich erhielt auch sehr gute, mit vorhergehenden Versuchen übereinstimmende Resultate (Stabilitätsmaximum bei 0.01 mol lichtempfindlich 0.001–0.0001 mol usw.). Bei Natriumsulfidlösungen ist der Lichteffekt besonders bei verhältnismässig kleinen Konzentrationen von 0.0001–0.001 mol bemerkbar wie in Abb. 20 dargestellt wurde.

In diesem Fall ist besonders zu beachten, dass der Lichteffekt auf einen viel grösseren Bereich, nämlich von 0.0001–0.001 mol einwirkt, wohingegen bei Na-

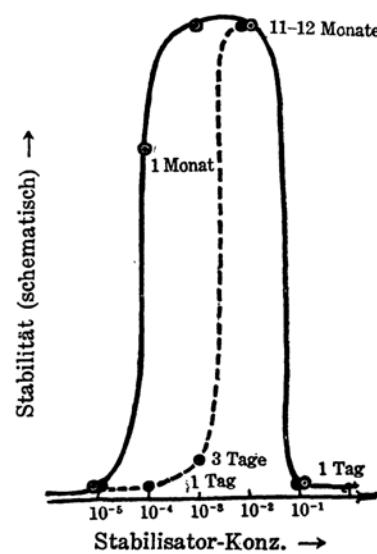


Abb. 20.

trijodidlösungen nur auf einen kleineren Bereich, in der Nähe von 0.01 mol Konzentration, seinen Einfluss geltend machte.

(3) *Zusammenfassende Diskussion über den Lichteffekt.* Durch die vorher ausgeführten Versuche ist es bestätigt, dass die Wirkungen des Lichtes, nämlich der Ultraviolettrahlen, sich bei der Kolloidsynthese durch Explosion in Lösungen von Natriumsulfid bzw. Natriumjodid bemerkbar machen, wie man es erwartet hatte. Diese Wirkungen lassen sich nach zwei Seiten hin nachweisen, nämlich durch die Stabilität der Sole und durch ihr Verhalten während der Sedimentation.

Die Stabilität nimmt durch Bestrahlen immer mehr ab.

Man beachte die Tatsache, dass sich die Wirkung des Lichtes gerade deutlich bemerkbar macht durch die Buntfarbigkeit des Systems bei der Sedimentation. Diesen Umstand kann man sich erklären, wenn man bedenkt, dass durch Lichtwirkungen verschiedene photochemische Reaktionen vor sich gehen, die durch Ausscheidung verschiedener Modifikationen die Buntfarbigkeit verursachen dürften.

Nur ein merklicher Unterschied liegt bei der Wirkungsstelle. Nämlich bei Natriumsulfidlösungen liegt das Maximum des Lichteffektes bei einer grösseren Salzkonzentration als das Maximum der Stabilität, während sich in Natriumjodidlösung das Lichteffekt-Maximum bei einer verdünnteren Salzkonzentration befindet als das Stabilitäts-Maximum, wie man auf Abb. 18 und 20 sieht. Die Ursache des Verhaltens liegt vielleicht darin, dass die Löslichkeit bei den Sulfiden und Jodiden verschieden ist, was auch bei der Stabilität eine wichtige Rolle spielt.

Nun möchte ich in bezug auf den Einfluss der Wärmestrahlung noch auf etwas kurz hinweisen. Ich stellte die Sole in Reagenzgläsern vor eine Quarzlampe in einer Entfernung von 30 cm., was natürlich eine Erhöhung der Temperatur bewirkte. Die Lufttemperatur betrug an dieser Stelle etwa 25–30°C., während die Zimmertemperatur etwa 10–15°C. war, eine Tatsache, die man bezüglich der Wirkung auf die Stabilität auch nicht übersehen darf. Aber ich habe nachher erfahren, dass die stabilen Sole im Hochsommer bei einer Zimmertemperatur von 30–35°C. ganz stabil, ohne Veränderung geblieben waren, und erst im November bis Dezember angefangen hatten, abzusetzen. Daraus können wir schliessen, dass die Hauptursache doch auf die Ultraviolettrahlen zurückzuführen sein wird, obwohl sie durch Glas-Probeiergläser grösstenteils absorbiert wurden und nur wenige die Sole erreichen konnten.

B. Selen. Das Selen mit thermischer Methode zu dispergieren, ist schon von A. Gutbier⁽⁴⁷⁾ zusammen mit Quecksilber und Schwefel versucht worden, und er berichtet, dass durch Einblasen von hoherhitztem Selen-Dampf in Wasser, ein rotes Sol erhalten werden kann, und dass gelbrotes Sol unstabiler als rosafarbiges ist. Aber die Stabilität und deren Bedingungen hat er nicht weiter untersucht. Durch die Dampfexplosionsmethode habe ich durch einen vorläufigen Versuch mit genau derselben Einrichtung wie für Quecksilber (Siehe Abb. 5) schon sehr stabiles, orangegelbes Sol erhalten, aber auch sehr oft ziegelrotes Sol, welches viel unstabiler als das vorgenannte ist. Ausführliche Untersuchung der Stabilitätsbedingungen und des Verhaltens des gewonnenen Se-Sols sind im Folgenden behandelt.

(a) Über die Methodik. Hier traten Schwierigkeiten auf, wegen der im Vergleich zu Quecksilber und Schwefel viel schwereren Verdampfung von Selen (Siedepunkt 688°C.). Aber nach vielen Versuchen kann ich jetzt mit demselben Apparat mit automatischem Schluss, den ich auch bei Quecksilber angewandt habe, auch bei Selen gute Resultate erzielen. Als Stopfen für das Quarzexplosionsrohr habe ich anfangs ebenso wie beim Versuch mit Quecksilber einen geschliffenen Quarzstopfen benutzt. Weil aber bei Selen der Dampfdruck nicht so schnell hochsteigt wie bei Quecksilber, bleibt der Stopfen bis zum Moment der Explosion nicht ganz dicht, sondern der Dampf entweicht durch ganz feine Risse im Schliff. Im anderen Fall zwängt sich das geschmolzene Selen zwischen Stopfen und Quarzrohr und hält den Stopfen so fest, dass man nur durch Zerbrechen des Rohres den Stopfen herausziehen konnte. So habe ich ganz einfach wie anfangs Korkstopfen angewendet und zwar dieselben sehr fest hineingedrückt und darauf mit Khotinski-Wachs zugeschmolzen, wie in Abb. 20 ersichtlich ist. Zuerst habe ich wie früher vor den

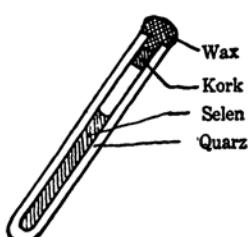


Abb. 21.

Kork etwas Asbest-Watte (E. Merck, für Gooch'sche Tiegel) gesteckt, aber als ich nachher fand, dass der Kork ohne Schaden herausgesprengt wird, auch ohne Asbest, habe ich die Asbestwatte weggelassen. Das Selen, und zwar das reine Selen in Stangenform von E. Merck, ist diesmal in das Explosionsrohr nicht in Form feiner Pulver eingeführt worden, sondern wurde in geschmolzenem Zustand hineingegossen, ungefähr $1.00 \rightarrow 1.50$ g., bis zu $1/3 \rightarrow 1/2$ Volumen des ganzen Rohres. Die Erhitzungsdauer bis zur

Explosion betrug durchschnittlich 2–3 Minuten. Dann erfolgte die Explosion immer ausgezeichnet, weil das Quarzrohr dickwandig genug (2–3 mm.) war,

(47) *Z. anorg. allgem. Chem.*, **155** (1926), 199.

und man dasselbe ohne Gefahr stark erhitzen konnte, mittels 2 oder 3 Teklu-Brennern. Die ganze Selen-Masse verteilte sich in Form wattiger Flocken und die Flüssigkeit wurde im Moment undurchsichtig. Nach einigen Minuten sanken fast alle Selenflocken auf den Boden, und nur ein Teil schwamm noch auf der Oberfläche der Flüssigkeit (er bedeckte dieselbe in ganz feinen lamellen Formen und war sehr schwer abzunehmen). Die Flüssigkeit hatte also jetzt eine schwach getrübte, orangegelbe Farbe mit ziegelrotem Schimmer, der nach einigen Tagenv erschwand. (Diesmal wurde auch das unfiltrierte Sol beobachtet, weil man vorher schon öfters bemerkt hatte, dass die Filtration die eigentliche Stabilität meistens veränderte.) (Abb. 10).

(b) Über die Einflüsse auf die Stabilität und Konzentration der Sole.

(1) *Mittels Röhren.* Dieses wie oben erwähnter Weise erhaltene Sol wurde nach einigen Tagen fast ganz klar, hatte aber noch Spuren von gelblicher Trübung, mit sehr starkem gelblich-weissen Tyndall-Kegel; dieser blieb sehr lange (mehr als 1 Jahr), während die Trübung nach einigen Tagen verschwand. Weil es mir nicht möglich war durch eine einmalige Explosion eine grössere Konzentration zu erreichen, habe ich zuerst im Gefäss einen Rührer eingerichtet, wie Abb. 22 zeigt, mit der Absicht, die relative Übersättigung dadurch eventuell etwas erhöhen zu können.

Das Resultat war natürlich negativ, weil die Kristallisationsgeschwindigkeit, die in diesem Fall sehr gross ist, die Röhrgeschwindigkeit bei Weitem übertraf. Außerdem habe ich versucht, die Explosion in demselben Dispersionsmittel zu wiederholen, mit dem Erfolg, dass das Sol durch die wiederholten Explosionen immer konzentrierter wurde, bis nach 4-5 Explosionen die Solkonzentration ihren Grenzwert erreichte. Aber die Trübung verschwand nach etwa 1.5 Monaten, und nur eine Spur derselben blieb sehr lange ohne Veränderung (bis zum 7. Monat beobachtet). Dann habe ich als Stabilisator Gelatine verwendet, wie es schon A. Gubtier⁽⁴⁸⁾ versucht hatte. Die Gelatine-Konzentration von 0.1-0.00001% konnte zwar etwas länger die Trübung halten, aber sie zeigte keinen allzu grossen Unterschied zu reinem Wasser. Mit Gummi-arabicum als Stabilisator habe ich auch ungefähr dasselbe Resultat wie mit Gelatine erhalten; es wirkt also nicht so stark als Stabilisator wie für andere hydrophobe Kolloide. Da hier zwei kräftige

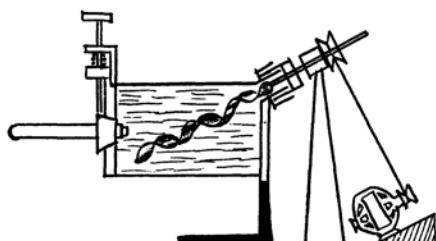


Abb. 22.

(48) A. Gubtier, *Kolloid-Z.*, **31** (1924), 33.

Schutzkolloide ihre Wirkung versagt haben, musste ich noch andere, stabilisierend-wirkende Möglichkeiten untersuchen.

(2) *Mittels Schütteln.* Inzwischen hatte ich mich bei der Kolloid-Dispergation von Quecksilber unter Anwendung einiger Stabilisatoren von neuem davon überzeugt, dass das Schütteln der Flüssigkeit eine grosse Rolle spielt⁽⁴⁹⁾, was hauptsächlich durch die Wirkung gelöster Gase in dem Dispersionsmittel bestätigt wurde, d.h. kurz ausgedrückt, Durchblasen oder Durchspritzen von Hg ruft weniger Dispergation hervor als starkes Hand- oder Maschineschütteln, und auch das Strahlen von U. S. W.⁽⁵⁰⁾ mit einer Frequenz von 450,000 hat keinen grösseren Dispergations-Effekt als einfaches Schütteln. Es ist auch erklärt worden, dass der Sauerstoff der Luft vom chemischen Standpunkt aus dabei eine Hauptrolle spielt. Über den Stabilitätseinfluss anwesender Gase (Stickstoff, Sauerstoff, Luft und Kohlensäure) bei Selensol wurden von K. Juna⁽⁵¹⁾ Untersuchungen angestellt. Diese Versuche, bei denen das Sol nicht durch die thermische Methode sondern durch Wechseln des Lösungsmittels hergestellt worden war, zeigen uns, dass man den Einfluss anwesender Gase nicht ganz ausser acht lassen darf.

Ich habe schon zu anfangs, bei meinen vorläufigen Versuchen (Abb. 5) bemerkt, dass das disperse System mit dieser Methode, durch seinen unangenehmen Geruch ein Vorhandensein von Selenwasserstoff (SeH_2) aufweist, welcher sich bei Berührung mit Sauerstoff aus der Luft allmählich in Selen und Wasser zersetzt ($2 \text{SeH}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Se}$), und so ausgeschiedenes Selen kann auch kolloid-dispergierend sein. Da nun das Selen nach Pélabon⁽⁵²⁾ eine grosse Menge SeH_2 zu adsorbieren vermag, so ist es möglich eine Erklärung für die Stabilität Selen-Sole zu finden, und zwar wäre diese zurückzuführen auf „dispersoiden Parasitismus“ von Selenteilchen auf Kosten von SeH_2 und verwandte Selenverbindungen, welche bei der Explosion entstanden sind.

Nun habe ich auch versucht, ob man das gewonnene Sol durch Schütteln stabilisieren kann, was auch erfolgreich gelungen ist. Durch 1 bis 2 Explosionen erhaltenes, fast wasserklares Sol wird deutlich gelbtrübe nach 1/2 -1 stündigem Schütteln und ist viel konzentrierter als das vorhergehende, durch 4 Explosionen, ohne Schütteln, gewonnenes Sol. Nach einem Monat ergab es eine fast klare Flüssigkeit mit Spuren von gelber Trübung, und so blieb es sehr lange ohne Veränderung. Die genauere Untersuchung über die Abhängigkeit der Stabilität vom Schütteln, wurde wie folgt ausgeführt: Zuerst habe ich die Anzahl der Explosionen festgestellt, die die optimale Sol-Konzen-

(49) N. Sata, *Kolloid-Z.*, **71** (1935), 48.

(50) Verkürzung von Ultraschallwellen.

(51) K. Juna, dieses Bulletin, **6** (1931), 24.

(52) Pélabon, *Compt. rend.*, **116** (1893), 1292.

tration hervorruft. Ich stellte in dem Gefäß mit der Flüssigkeit eine Explosion an und schüttelte sie darauf 10 Minuten; dabei verschwand der anfangs sich sehr stark bemerkbar machende Selenwasserstoff-Geruch. Dann füllte ich von der Flüssigkeit 20 c.c. in ein Probierglas. Dieses Experiment wiederholte ich noch dreimal, wobei das System immer konzentrierter wurde. Bei der dritten und vierten Explosionsprobe stellte ich fast das gleiche Aussehen fest, nämlich halbdurchsichtig mit weiss-gelber Trübung und orange-gelber Durchsichtsfarbe, und in diesem Fall war fast kein ziegelroter Schimmer bemerkbar. Die stabilisierende Wirkung von Gelatine und Gummi-arabicum ist auch bereits untersucht worden, die, wie Gutbier schon festgestellt hat, fast keine Wirkung zeigte⁽⁵³⁾. Nachdem die 4 Explosionen ausgeführt waren, wurde das Schütteln fortgesetzt bis zu 14 Stunden, und ständig davon eine Probe von 20 c.c. genommen und beobachtet. Dabei wurde festgestellt, dass das Sol bei 2-3 stündigem Schütteln einen konstanten Wert der Konzentration erreicht, und zwar eine fast undurchsichtige, orange-gelbe Flüssigkeit mit orange-rötlicher Durchsichtsfarbe ergibt.

(3) *Mittels Durchleiten von Luft.* Weil der Sauerstoff der Luft prinzipiell stabilisierend wirkt, wie schon an anderer Stelle⁽⁵⁴⁾ mit Quecksilber bestätigt wurde, könnte man in diesem Fall mit Selen auch dasselbe Resultat erwarten. So habe ich einen Versuch angestellt, um die stabilisierende Wirkung durch Durchleiten von Luft zu untersuchen. Es wurde durch ein durch 4 Explosionen hergestelltes Sol ein starker Strom von Luft geleitet, wie Abb. 23 zeigt. Der Luftstrom war so stark, dass die Se-Flocken nicht am

Boden der Flasche blieben, sodass man dadurch also praktisch dieselbe Wirkung wie mit mechanischem Schütteln erreichte⁽⁵⁵⁾. Durch das Durchleiten von Luft über Nacht (ca. 14 Stunden) erhielt man genau dasselbe Resultat, wie im anderen Fall durch mechanisches Schütteln von 3-4 Stunden. Weiter wurde das Sol noch 9 Stunden mit einer Maschine geschüttelt, wodurch aber keine Vermehrung der Konzentration zu merken war.

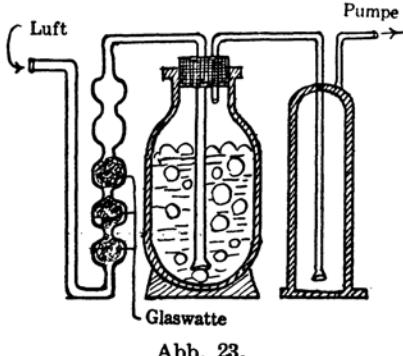


Abb. 23.

(53) A. Gutbier, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **158** (1926), 101.

(54) *Kolloid-Z.*, **71** (1935), 48.

(55) Einen ebensolchen Versuch hat schon Nordlund ausgeführt mit Hg, wobei das Hg, durch welches Luft geleitet wurde, Blasen bildete, durch deren Platzen auch die kolloide Dispergation verursacht wurde, die aber kein besseres Resultat gezeigt hat als beim einfachen, mechanischen Schütteln (*Kolloid-Z.*, **26** (1920), 128).

C. Schwefel. Da Schwefel bei ca. 445°C. siedet, ist es nicht so schwer wie bei Selen, einen Dampfdruck von einigen Atmosphären zu erreichen, und somit die für meine Methode nötige Dampfexplosion zu erzeugen. Dass die Stabilität, soweit das System durch mechanische Methode hergestellt ist, wegen der grösseren Löslichkeit von Schwefel im Vergleich mit Quecksilber bzw. Selen, auf keinen Fall gross ist, wurde sowohl theoretisch als auch experimentell bestätigt⁽⁵⁶⁾. Ich konnte aber durch genannte Verbesserungen an der Apparatur und wiederholte Explosionen eine viel konzentriertere Suspension erhalten, deren Sedimentationsvorgang sowie kolloidchemische Natur

Tabelle 4.

Explosionen	1	2	3	4	5
Menge S (g.)	0.40	0.45	0.45	0.45	0.40
Gleich nach Explosion (Abb. 24)	halbdurchsichtige Milch mit gelbgrünen Tönen	fast undurchsichtig	ganz undurchsichtige Milch mit gelbgrünen Tönen, die nach 10–15 Minuten verschwinden		
Nach 7 Stunden (Abb. 25)	halbdurchsichtig, rein weisse Milch	5 mm. von oben orange-gelb durchsichtig, unten fast undurchsichtig	5 mm. von oben orangegelb durchsichtig, unten ganz undurchsichtig		
Nach 1 Tag (Abb. 26)	1/4 von oben ganz klar, 3/4 halbdurchsichtig	5 mm. von oben ganz klar, dann lilarote Schicht und unten	fast undurchsichtig	ganz undurchsichtig	
Nach 2 Tagen (Abb. 27)	homogen schwach getrübt	1/4 von oben halbdurchsichtig und unten	mehr getrübt	noch mehr getrübt	fast undurchsichtig
Nach 3 Tagen	20 mm. von oben ganz klar, unten bleibt noch schwache Trübung	5 mm. von oben ganz klar, unten halbdurchsichtig bis fast undurchsichtig			
Nach 10 Tagen (Abb. 30)	ganz klar abgesetzt	bleibt noch schwache Trübung mit bläulichen Tönen		noch mehr geträubt	
Nach 14 Tagen	—	ganz klar abgesetzt		noch eine Spur geträubt	
Nach 16 Tagen	—	—		ganz klar abgesetzt	

(56) P. P. von Weimarn, *Kolloid-Z.*, **8** (1910), 214, 216.

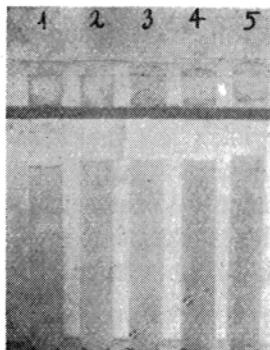


Abb. 24.
Gleich nach den Explosionen.

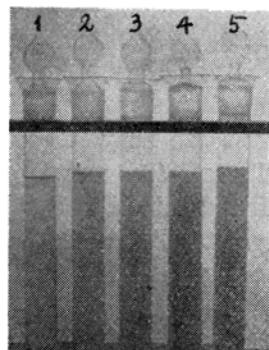


Abb. 25.
Nach 5 Stunden.

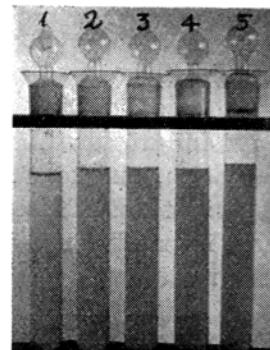


Abb. 26.
Nach 1 Tag.

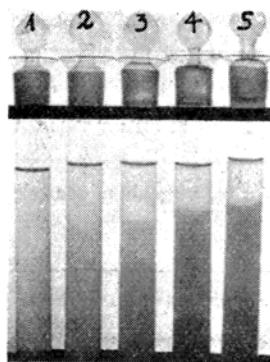


Abb. 27.
Nach 2 Tagen.

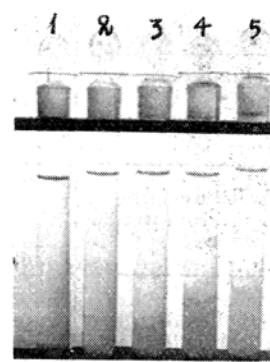


Abb. 28.
Nach 4 Tagen.

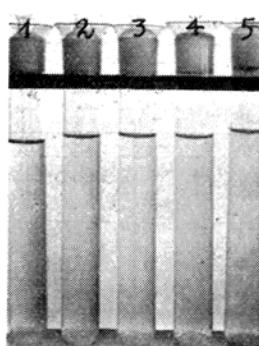


Abb. 29.
Nach 8 Tagen.

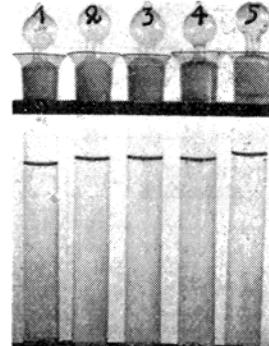


Abb. 30.
Nach 10 Tagen.

ich untersuchen konnte. Der benutzte Schwefel war ein sublimiertes, pulverisiertes Präparat nach dem Japanischen Arznei-Buch, und zwar wurde für jede Explosion 0.4 bis 0.5 g. gebraucht. Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 und Abb. 24-30 zusammengestellt.

Zusammenfassend möchte ich auf Folgendes hinweisen: Mit Schwefel als dispergierende Substanz konnte ich ebenfalls keine stabilen Sole erhalten, was hauptsächlich auf die grosse Löslichkeit von Schwefel in Wasser zurückzuführen ist. Anfangs hatten wir genügend Merkmale von Kolloid-Dispergation durch ihre Farberscheinung, Filtrierbarkeit usw. Aber dann begannen sie schon sehr schnell zu koagulieren und nach etwa 5-8 Tagen, haben sie praktisch vollkommen abgesetzt. Die Konzentration nahm mit der Wiederholung der Explosionen zu, wie in dem Falle mit Selen, das auch nach 4-5 Explosionen sein Maximum erreicht. Nun möchte ich darauf aufmerksam machen, dass die Schwefel-Sole anfangs nicht rein-weiss-trübe, sondern gelblich-grüne Töne zeigen, die nach 5-10 Minuten verschwinden und eine rein-weiße Milch ergeben. Da die Dispersität anfangs ziemlich gross ist, und es unmöglich ist, diese gelbe Farbe mit der eigentlichen Schwefelfarbe zu verursachen, möchte ich annehmen, dass bei der Explosion einige Schwefelverbindungen durch Oberflächenreaktion entstanden sind, die den Solen die gelb-grünen Töne gegeben haben, sich aber durch die Koagulation gleich zerstzten. Der starke Geruch von Schwefelwasserstoff, der sich nach jeder Explosion bemerkbar machte, beweisst auch, dass einige chemische Reaktionen bei der Explosion stattgefunden haben.

(*Fortsetzung folgt.*)
