

Über das durch Zersetzen von Schwefelwasserstoffwasser hergestellte disperse System von Schwefel und dessen Reaktion mit dispersem Quecksilber.

Von Naoyasu SATA.

(Eingegangen am 26. November 1937.)

I. Einleitung. Dass das H_2S -Wasser oder der H_2S unter Vorhandensein von Wasserdampf, thermisch zersetzt wird und bläuliche Flüssigkeit mit weisser Trübung ergibt, ist schon seit C. Geitner,⁽¹⁾ A. Gautier⁽²⁾ usw. beobachtet worden. Obwohl diese Forscher diese Flüssigkeit als ein kolloid-disperses System von Schwefel aufmerksam gemacht hatten, fehlt noch weitere Untersuchung von kolloidchemischem Standpunkt aus. Ich habe zufälligerweise gefunden, dass beim Zusammischen eines H_2S -Wasser haltendes Probierglases ein ähnlicher Vorgang vor sich läuft; nämlich nach dem Zusammischen das H_2S -Wasser zu einer weiss trübe, bläulich opaleszierenden Flüssigkeit umgewandelt wird. Eingehende Untersuchung hat gezeigt, dass sie eine Art hydrophobes

(1) C. Geitner, *Ann.*, **129** (1864), 364.

(2) A. Gautier, *Compt. rend.*, **142** (1906), 1469.

Schwefel-Sol ist, wie Weimarnsches Sol⁽³⁾ oder durch Explosionsmethode hergestelltes Sol.⁽⁴⁾ Da die Herstellungsweise so einfach und praktisch ist wurde einige Eigenschaften dieses Sols, sowie die Reaktion von demselben mit dispersem Quecksilber im folgenden behandelt.

II. Die Methodik. Zum Zweck der Vorlesungsdemonstration ist es sehr einfach und zwar erfüllt man etwa 1/3 von einem Probierglas mit H_2S -Wasser und schmilzt es zu, unter Berücksichtigung das Erhitzen der Flüssigkeit möglichst zu vermeiden. Der H_2S in der Nähe der Schmelzstelle wurde unter Vorhandensein genügender Wasserdämpfe thermisch zersetzt und scheidet das Schwefel in dispersem Zustand aus. Während sowie nach dem Zuschmelzen, ersieht man milchweisse Flüssigkeit an der Innenwand des Probierglases herunterströmt, welche beim Zusammenmischen mit H_2S -Wasser ein weiss trübes, bläulich opaleszierendes System ergibt. Dieses Sol, wie die andere von hydrophober Natur, ist nicht sehr beständig und fängt nach dem Entstehen gleich an zu koagulieren und absetzen. Während dieses Stadiums, zeigt das System genau denselben polychromische Verlauf, wie die andere Sole nach Weimarn bzw. Auerbach⁽⁵⁾. Neue Methode ist dadurch bevorzugt, dass es dabei keine besondere Vorbereitung an Reagentien verlangt wird, wie z.B. Lösungen bestimmter Konzentrationen vorzubereiten, Mengenverhältnis der Reaktionsflüssigkeiten zu berücksichtigen usw. wie bei den anderen Methoden.

Zum Herstellen grösserer Menge empfiehlt es sich, als Reaktionsgefäß, ein enghalsiges Kolben, wie z.B. ein Messkolben, benutzen. Am besten habe ich ein Quarz-Messkolben genommen, welches etwa bis zur Hälfte H_2S -Wasser enthält, wie in Abb. 1 skizziert ist. Wenn man an den Hals des Kolbens stark erhitzt, wird die Flüssigkeit bläulich, bläulich weiss opaleszierend und endlich milchweiss mit rötlicher Durchsichtsfarbe. In der Literatur wurde hingewiesen, dass die Schwefelsäure bei diesem Zersetzen entstehen würde⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁶⁾. Aber nach meinem Versuch lässt die Schwefelsäure, weder mit $BaCl_2$ -Lösung noch an Lackmuspapier, sich nachweisen.

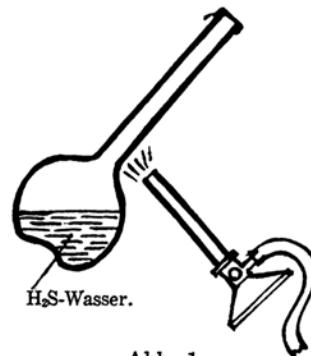


Abb. 1.

(3) P. P. von Weimarn und B. W. Malyschew, *Kolloid-Reihefte*, **8** (1911), 216.
 (4) P. P. von Weimarn und N. Sata, *Kolloid-Z.*, **66** (1934), 1; N. Sata, dieses Bulletin **11** (1936), 501.

(5) R. Auerbach, *Kolloid-Z.*, **27** (1920), 223.

(6) J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry," Bd. X, 130, London (1923).

III. Der Absetzungsvorgang des dispersen Systems und die mikro- und ultramikroskopische Untersuchung des Sedimentes. Von dem dispersen System, wie erwähnt hergestellt ist, wurde der übrig gebliebene H_2S durch Kochen bzw. durch Bestrahlen von USW.⁽⁷⁾ ausgetrieben. Die Absetzungsvorgänge der dispersen Systeme und die Resultate der mikro- und ultramikroskopischen Untersuchungen der Sedimente sind in folgender Tabelle 1, Abb. 2-a, 2-b, 2-c und 2-d zusammengestellt.

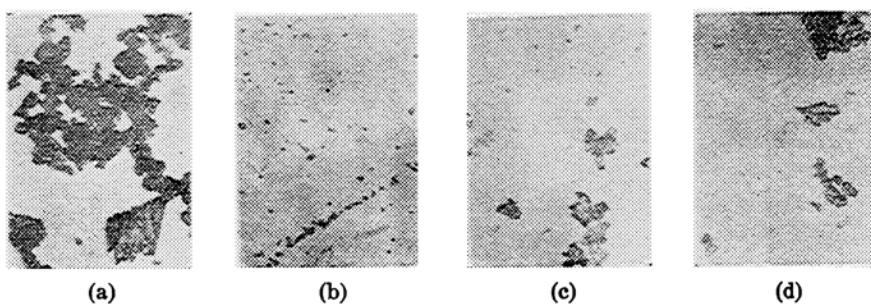


Abb. 2. (Vergrösserung = 305×)

Von den Versuchsergebnissen, möchte ich auf folgenden Punkte aufmerksam machen.

(1) *Einfluss von Kochen.* Beim Vergleich der Probe (a) und (c) in der Tabelle 1, ersieht man, dass zum Absetzungsvorgang das Kochen kaum einen Einfluss auszuüben ist. Aber die mikro- und ultramikroskopische Untersuchung lässt sich bedeutenden Unterschied zwischen ihnen erkennen; nämlich scheidet die Probe (a) (H_2S -haltiges Präparat) viel grössere Kristalle als (c) (durch Kochen H_2S ausgetriebenes Präparat) aus. Daraus könnte man konstatieren, dass im vorigen Fall sich der H_2S allmählich zersetzte und dadurch ausgeschiedener Schwefel zu grösseren Kristallen angehäuft hatte.

(2) *Wirkung von USW.* Die Wirkung von USW. auf dem dispersen System ist besonders bemerkenswert. Die Mikro-Aufnahme des Sedimentes von USW.-bestrahltem Präparat (b) gibt ein eigenartiges Bild, wie aus der Abb. 2-b ersichtlich ist. Darauf ist es deutlich zu erkennen, dass die grössere Kristalle darin ganz und gar ausfallen und nur verhältnismässig kleine Kriställchen in ausserordentlich gleichmässiger Dimension ausgeschieden sind. Das könnte man vielleicht so erklären,

(7) Abkürzung von Ultraschallwellen; über Entgasung durch USW., siehe L. Bergmann, "Der Ultraschall", 178, Berlin (1937); G. Schmid, *Angew. Chem.*, **49** (1936), 117.

Tabelle 1.

	a	b	c	d
Behandlung.	H ₂ S-haltig. (Kontrolle)	USW. bestrahlt für 1 Min.	2 Min. gekocht.	2 Min. gekocht u. dann 1 Min. USW.
Anfangs.	Milchweiss trübe und fast un- durchsichtig ; Durchsichts- farbe ist organe-rot.	Trübung und Farbton ist genau wie (a) ; riecht noch schwach nach H ₂ S.	Milchweiss trübe, ganz undur- sichtig ; riecht vollkommen nicht nach H ₂ S.	Nach 1 Tag : 1 mm. von oben ist ganz klar u. unten undurchsichtig wie (a).
Nach 1 Tag.	1 mm. von oben ist ganz klar ; unten undur- sichtig.	Setzt schon halbdurch- sichtig ab.		Nach 3 Tagen.
Nach 3 Tagen.	1/2 von oben ist fast klar ; unten noch weiss trübe mit violetter Durchsichts- farbe.	Setzt fast ganz klar ab.	1/2 von oben ist fast klar und unten weiss trübe wie (a).	1/2 von oben ist bläulich klar mit Opaleszenz ; unten wie (a) bzw. (c).
Nach 6 Tagen.	Fast ganz klar.	Ganz klar.		Nach 6 Tagen.
Nach dem Absetzen.	Durch Hand-Schütteln nicht wieder peptisierbar u. setzen sofort ganz klar ab.		Fast ganz klar. Durch Hand- Schütteln nicht peptisierbar.	Flüssigkeit ist bläulich opales- zierend. Das System ist durch Hand-Schütteln wieder milch- weisses, in Dur- chsicht rotes Sol peptisierbar.
Mikro- und ultramikro- skopischer Befund der Sedimente.	Sediment besteht grobe Kristallen in verschiedenen Formen (Platten, Prismen, Nadeln, Oktaedern, Kügeln usw.) aus. Ultramikroskopi- sche Teilchen sind sehr wenig u. fast keine in Brownscher Bewegung. (Siehe Abb. 2-a)	Fehlt hier die grössere Kri- stalle vollkom- men aus und nur kleine Kri- stalle in ähn- licher Grösse sind vorhanden. Ultramikrosko- sche Teilchen sind mehr als in (a), die aber kaum in Brown- scher Bewegung sind. (Siehe Abb. 2-b)	Kristalle in verschiedener Formen u. Grö- ssen, wie in (a) sichtbar. Sie sind aber durch- schnittlich kleiner als in (a) u. bedeckt mit ultram kro- skopischen Teilchen. Ausserdem ziemlich viele Teilchen sind in Brownscher Bewegung. (Siehe Abb. 2-c)	Mikroskopischer Befund ist fast genau wie (c), aber die ultra- mikroskopische Teilchen sind alle in lebhafter Brownschen Bewegung. (Siehe Abb. 2-d)

dass die innere Schwankung der Konzentration des Systems durch Anregung der USW. ausgeglichen wurde und ein gleichmässiges Erwachsen der Kristallkeime hervorgerufen hat. Da die USW. bekanntlich an der Grenzfläche "flüssig/fest" besonders kräftig wirken,⁽⁸⁾ ist es auch sehr möglich, dass sie auf der Oberfläche der Kristallkeime etwaigen Einfluss gegeben hatten, welcher das gleichmässige Kristallwachstum verursachen würde. Dass die einzelne Kristalle klein sind, könnte davon kommen, weil der grösste Teil von H_2S durch USW.-Bestrahlung ausgetrieben worden war.

(3) *Über die Beständigkeit des dispersen Systems.* Zuletzt möchte ich noch über die Beständigkeit etwas hinzufügen. Hierbei ist es auch

zu beachten, dass das USW.-bestrahlte System (b) besonders unbeständig ist, wie aus der Tabelle 1 und Abb. 3 zu ersehen ist. Andere drei Präparate haben ungefähr ähnliche Beständigkeit. Nur das gekochte und dann USW.-bestrahlte System (d) zeigt wieder eine spezielle Eigenschaft und zwar dieses Präparat lässt nach dem Absetzen gröberer Teilchen die bläulich opaleszierende, typisch kolloidale Flüssigkeit hinter. Noch dazu ist dieses abgesetzte Präparat durch einfaches Handschütteln wieder zu milchweissem in Durchsicht orange-rot System peptisierbar. Bei den anderen Proben findet solche Erscheinung auf keinem Fall statt, so dass das Sediment setzt nach wiederholten Schütteln sofort ab und

die Flüssigkeit bleibt immer vollkommen klar. Die Tatsache, dass das USW.-bestrahlte Präparat (b) sehr unbeständig ist und wohingegen das gekochte und dann USW.-bestrahlte Präparat (d) ein typisches Kolloid-Verhalten vor sich zeigt, lässt uns erinnern, dass die USW. die entgegengesetzte, koagulierende und stabilisierende Wirkung ausgeübt hätten. Nach K. Söllner und C. Bondy⁽⁹⁾ wirken die USW. auf System "flüssig/flüssig" emulgierend und auch koagulierend in gleicher Zeit. Da unser Fall von Schwefel-dispersem System nicht mit System "flüssig/flüssig" sondern mit "flüssig/fest" zu tun hat, kann man nicht gleicherweise behandeln. Obwohl das Experiment dafür noch ungenügend ist, möchte ich vorläufig folgendes hinweisen. Erstens, scheint die USW. im allgemeinen das Kristallwachstum zu beschleunigen. Die Unbeständigkeit des

(8) *Angew. Chem.*, **49** (1936), 117.

(9) K. Söllner und C. Bondy, *Trans. Faraday Soc.*, **31** (1935), 835; **32** (1936), 616.

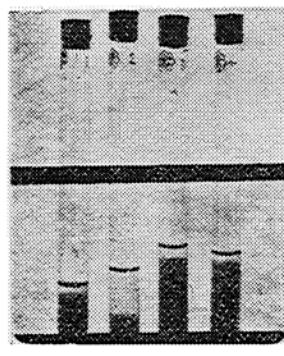


Abb. 3.

USW.-bestrahlten Präparats (b), würde dadurch hervorgerufen sein. Bei anderem Versuch habe ich auch gleiches Resultat erhalten.⁽¹⁰⁾ Was dem letzten Fall betrifft, ist die Sache etwas anders. Es wurde hier das System erst erhitzt zum Sieden und dann mit USW. bestrahlt. Daraus möchte ich vermuten, dass es beim Kochen einige Schwefel-Verbindungen und ultramikroskopische Teilchen entstanden wäre. Diese Teilchen wurden durch nachfolgendes Bestrahlen von USW. im einzelnen zerteilt und die genannte Schwefel-Verbindungen wurden gleichzeitig an denen adsorbiert, die jetzt als Stabilisator die Beständigkeit des Systems verursacht hatten. Das ist also dieselbe Erscheinung, wie wir schon als USW.-Peptisation hingewiesen haben.⁽¹¹⁾ Die mikro- und ultramikroskopische Untersuchung erklärt das Verhalten sehr deutlich. Nämlich, in nur gekochtem Präparat (c) lassen auch viele ultramikroskopische Teilchen sich erkennen, die aber an der Oberfläche grösserer Kristallen kleben und kaum in Brownscher Bewegung sind; dahingegen in gekocht und dann USW.-bestrahltem Präparat (d) sind alle Teilchen in lebhafter Brownschen Bewegung sich befinden.

IV. Über die Reaktion zwischen Schwefel und Quecksilber in dispersem Zustand. E. Sauer⁽¹²⁾ hat schon nachgewiesen, dass durch Reaktion von Schwefel und Quecksilber in kolloid-dispersem Zustand, das Quecksilbersulfid in schwarzer Modifikation sich entsteht. Zu diesem Zweck hat er die chemisch hergestellte sehr beständige Sole verwendet, in denen man annehmen muss, dass die Teilchen mit stabilisierend-wirkenden Hüllen von Ionen bzw. Oberflächen-Verbindungen überzogen sind.⁽¹³⁾ Wie erwähnt, konnte ich gerade das reine Schwefel-disperse System in hydrophobem Zustand erhalten. Da sich das Quecksilber durch einfaches Schütteln,⁽¹⁴⁾ USW.-Bestrahlen⁽¹⁵⁾ oder Dampf-Explosion⁽¹⁶⁾ leicht dispergieren lässt, war es mir von Interesse die Reaktion beider Substanzen in hydrophob-dispersem Zustand nachzuprüfen.

Es wurde 5.0–7.5 c.c., wie oben erwähnt, hergestelltes Schwefel-disperses System und 0.5–1.0 c.c. reines Quecksilber in einem Probiergläschen zugeschmolzen. Diese Probe wurden mechanisch geschüttelt

(10) Nach noch unveröffentlichtem Versuch von uns, wurde auch festgestellt, dass die Beständigkeit von Weimarnschem Schwefel-Sol auch durch Bestrahlen von USW. stark herabgesetzt wird.

(11) N. Sata und S. Watanabe, *Kolloid-Z.*, **73** (1935), 50; **78** (1937), 277; H. A. Wan-

now, *ibid.*, **81** (1937), 105.

(12) E. Sauer, *Kolloid-Z.*, **73** (1935), 45.

(13) N. Sata, dieses Bulletin, **11** (1936), 624; H. Freundlich, "Kapillarchemie", Bd. II, 191, Leipzig (1932).

(14) I. Nordlund, "Experimentelle Studien über Hg-Hydrosole", Dissertation, Upsala (1918); *Kolloid-Z.*, **26** (1920), 128; N. Sata, *ibid.*, **71** (1935), 48.

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

(16) Dieses Bulletin, **11** (1936), 443.

oder USW. bestrahlt, so dass dadurch dispergiertes Quecksilber sofort mit zusammen vorhandenem dispersen Schwefel reagieren würde. Weil der H_2S in diesem Fall die einzige Verunreinigung ist, wurden die Kontroll-Versuche mit H_2S -haltigen Systeme auch ausgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Zusammen- setzung der Pro- ben.	H_2S -freie Systeme.		H_2S -haltige Systeme.			
	H_2S -Sol (aus H_2S -Wasser hergestellt und H_2S ausgetrieben durch Kochen). Hg-Metall.	H_2S -Wasser. Hg-Metall.	H_2S -Wasser. S-Sol. Hg-Metall.	H_2S -Wasser. Hg-Metall.	H_2S -Wasser. S-Sol. Hg-Metall.	
Anfängiger Befund.	Milchweiss trübe mit orange-roter Durchsichtsfarbe.		Ganz klar.	Bläulich-weiss getrübt mit Opaleszenz.	Ganz klar.	Bläulich-weiss getrübt mit Opaleszenz.
Behandlung.	Maschine-Schütteln. (10 Min.)	USW. bestrahlt für 1 Min.	Maschine-Schütteln. (10 Min.)		USW. bestrahlt für 1 Min.	
Gleich nach der Be- handlung.	Flüssigkeit ist grau undurchsichtig. Hg-Oberfläche ist schön goldgelb.		Flüssigkeit ist bräunlich grau undurchsichtig. Hg-Oberfläche ist mit grauem Anflug bedeckt.		Flüssigkeit ist grau undurchsichtig. Hg-Oberfläche ist schön goldgelb.	
	Setzt nach 6-7 Tagen fast ganz klar ab. Nach 1 Monat ist die Flüssigkeit ganz klar. Der Bodensatz ist schwarz u. durch Schütteln nicht wieder peptisierbar. Nach langem Stehen (5-6 Mon.) erleidet der Bodensatz gar keine Änderung.	Nach 6-7 Tagen ist es fast ganz klar und nur ein Spur bläulicher Opaleszenz ist erkennbar.	Nach 1 Tag.			
			Braun undurchsichtig.	Gräulich braun undurchsichtig.	Gelblich braun undurchsichtig.	Gräulich braun undurchsichtig.
			Nach 7-8 Tagen setzt der undurchsichtige Teil ab. Die Flüssigkeit ist bläulich opaleszierend.	Nach 12 Tagen setzt wie nebenstehende ab.	Nach 10 Tagen setzt der undurchsichtige Teil ab. Die Flüssigkeit zeigt Spuren von bräunlich weisser Trübung.	
	Der Bodensatz ist anfangs gräulich braun. Seine Farbe ändert sich mit der Zeit zu rötlichem Ton u. nach 6-8 Mon. ist er schön zinnober-rot. Er ist durch Schütteln wieder peptisierbar u. bleibt etwa 1 Woche beständig.					

Von der Ergebnissen der Tabelle 2, sollte folgendes hingewiesen werden.

(1) Wenn das System den H_2S in irgendwelcher Menge enthält, so entsteht gelb-oranges Sulfid und zwar in kolloid-dispersem Zustand. Nach C. Doelter⁽¹⁷⁾ ergibt das Quecksilber und H_2S -Wasser bei der Wasserbad-Temperatur ein Gemisch von rotem und schwarzem Sulfid. Nach meinem Versuch wurde festgestellt, dass die ähnliche Reaktion bei Zimmertemperatur vor sich läuft, wenn das Quecksilber in dispersem Zustand vorhanden ist. Dass sich das entstandene gelbliche Sulfid seine Farbe mit der Zeit rötlicher ändert und nach 6–8 monatigem Stehen vollkommen zinnoberroten Farbton ergibt, stimmt einigermassen mit der Meinung von J. L. Proust.⁽¹⁷⁾ Ausserdem ist es zu beachten, dass dieses Sulfid immer in fein-zerteiltem Zustand bleibt; d.h. ist das System nach dem Absetzen durch einfaches Schütteln wieder zu ziemlich beständigem System peptisierbar, welches 7–8 Tage beständig bleibt. Es bringt uns die Vermutung nahe, dass es ausser Sulfiden noch stabilisierend-wirkende Substanzen dabei entstanden wäre.

(2) Durch die Reaktion von reinem Quecksilber und Schwefel in hydrophob-dispersem Zustand, scheint nur das Sulfid in schwarzer Modifikation entstehen. Das Resultat ist also dasselbe wie bei der Reaktion in hydrophil-dispersem Zustand nach E. Sauer.⁽¹²⁾ Dass die Hg-Oberfläche nach dem Schütteln goldene Farbe erhält, sollte der Beweis sein, dass der H_2S noch in Spuren geblieben war. Dann könnte er an der Hg-Oberfläche das goldgelbe Sulfid ausscheiden, wie bei obenerwähntem H_2S -haltigen System der der Fall war. Dieses schwarze Sulfid ist, nach dem Absetzen, im Gegenteil zu vorhergehendem Fall H_2S -haltiger Systeme, durch Schütteln nicht wieder beständig peptisierbar und der Niederschlag setzt sofort ab und die Flüssigkeit bleibt ganz klar. Da das System anfangs nach erstem Schütteln, etwa für eine Woche doch beständig bleibt, könnte man schliessen, dass die Teilchen in diesem Fall mit der Zeit von amorph-kolloidal zu grob-kristallin sich verändert hätten. Die kristallographische Zustandsänderung der Niederschlägen durch Altern ist schon eine wohlbekannte Tatsache.⁽¹⁸⁾

(3) Das gemeinsame Vorhandensein von H_2S und disperses Schwefel scheint nur den additive Einfluss ausüben und zwar erhält das System gräulich braune Trübung, von denen der gräuliche Ton ziemlich schnell verschwindet.

(17) J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry," Bd. IV, 946, London (1923).

(18) *Kolloid-Z.*, **73** (1935), 55.

(4) Von der Menge des entstandenen Niederschlags erkennt man sich darauf, dass die Wirkung von USW. hier viel schwächer ist, als die des mechanischen Schüttelns. Ausserdem ist es besonders zu bemerken, dass das Reaktionsprodukt durch USW.-Bestrahlen und mechanisches Schütteln qualitativ ganz gleichartig ist. Daraus könnte man konstatieren, dass die USW. in diesem Fall keine eigenartige Wirkung vor sich gezeigt hatten, wie bei einige anderen Fällen.⁽¹⁹⁾

Zusammenfassung.

(1) Eine neue einfache Methode der Herstellung hydrophob-disperses Systems von Schwefel ist beschrieben.

(2) Die Methode besteht darin, dass man das H_2S -Wasser unter bestimmten Bedingung durch Hitze zersetzt und das Schwefel in kolloid-dispersem Zustand ausscheiden lässt.

(3) Wenn man übrich bleibenden H_2S durch verschiedenen Behandlungen (Kochen, Bestrahlen von USW. oder die beide) austreibt, so zeigen die Systeme auch verschiedenen Absetzungsvorgänge, je nach der Behandlungsart.

(4) Die mikro- und ultramikroskopische Untersuchung an den Bodensatz hat gezeigt, dass die USW. eine interessante Wirkung auf der Keimbildung und dem Kristallwachstum ausüben.

(5) Die chemische Reaktion von hydrophob-dispersem Schwefel und Quecksilber unter Wirkung von Maschine-Schütteln bzw. USW.-Bestrahlen wurde untersucht.

(6) Es wurde dadurch festgestellt, dass wenn das System den H_2S als Verunreinigung enthält, das gelbe bis orange Sulfid entstehen wird und nur das schwarze Sulfid, wenn kein H_2S vorhanden ist.

(7) Vor der Natur und der Menge der Reaktionsprodukte wurde konstatiiert, dass hier die Wirksamkeit von USW. und Maschine-Schütteln qualitativ ganz gleich, nur aber quantitativ verschieden ist.

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

(19) *Kolloid-Z.*, **73** (1935), 50; **78** (1937), 277.