

## Über die unregelmässige Reihe der kolloiden Lösungen durch Elektrolyten. III-Mitteilung: Untersuchung an HgS-Solen aus verschiedenen Ausgangsmaterialien.<sup>(1)</sup>

Von Naoyasu SATA und Koziro MÔRI.

(Eingegangen am 22. März 1941.)

(1) **Einleitung.** Zur Untersuchung unregelmässiger Koagulationsreihe von HgS-Sol haben wir zuerst, wie gewöhnlich, das Sol nach Winssinger benutzt, welches aus  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  hergestellt wird<sup>(2)</sup>. Dadurch wurde erklärt, dass diese Erscheinung stark abhängig ist, nicht nur nach den Herstellungsbedingungen des Sols, sondern auch nach kleiner Menge beigemischter Fremdsubstanzen. So ist z.B. in obengenanntem Fall bestätigt, dass Cl-Ionen des  $\text{HgCl}_2$  eine wichtige Rolle spielen.

(1) N. Sata u. Y. Niwase, *Kolloid-Z.*, **84** (1938), 314; N. Sata u. S. Itô, dieses Bulletin, **15** (1940), 271.

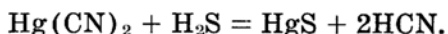
(2) C. Winssinger, *Bull. Acad. roy. Belgique*, Cl. Sci. (3), **15** (1888), 390; *Bull. Soc. Chim. France*, (2), **49** (1888), 452; H. Freundlich u. K. Schacht, *Z. physik. Chem.*, **85** (1913), 647: Das Sol ist dadurch gekennzeichnet, dass das HgS aus  $\text{HgCl}_2$ -Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt, ausgewaschen und durch wiederholtes  $\text{H}_2\text{S}$ -Durchleiten peptisiert wird.

Nachstehend haben wir untersucht die unregelmässige Reihe an HgS-Solen welche aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellt sind, unter der Meinung, die Bedeutung oder die Wirkung der beigemischten Fremdstoffen auf unregelmässigen Reihe zu klären.

(2) **Versuch an HgS-Sol aus  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ .** Prinzipiel ist die Darstellungsmethode nach Winssinger nicht anders als eine Peptisation eines chemisch niedergeschlagenes Sulfides durch wiederholtes  $\text{H}_2\text{S}$ -Durchleiten.

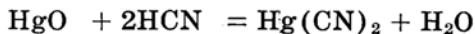
Das  $\text{HgCl}_2$  ist dabei als Ausgangsmaterial ausgewählt, weil es leicht erhältlich und verhältnismässig leicht löslich ist. Aus allen Hg-Salzen sollte das HgS-Sol in gleicher Weise erhalten werden können, wenn das Salz so löslich ist, dass man daraus das HgS chemisch niederschlagen könnte. Von Hg-Salzen hat das  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  die grösste Löslichkeit, an welchem wir demnächst Untersuchung angestellt haben.

A. Lottermoser<sup>(3)</sup> hat schon das HgS-Sol aus  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  dargestellt, indem er in  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung den  $\text{H}_2\text{S}$ , in der Wärme unter vermindertem Druck, durchleitete. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



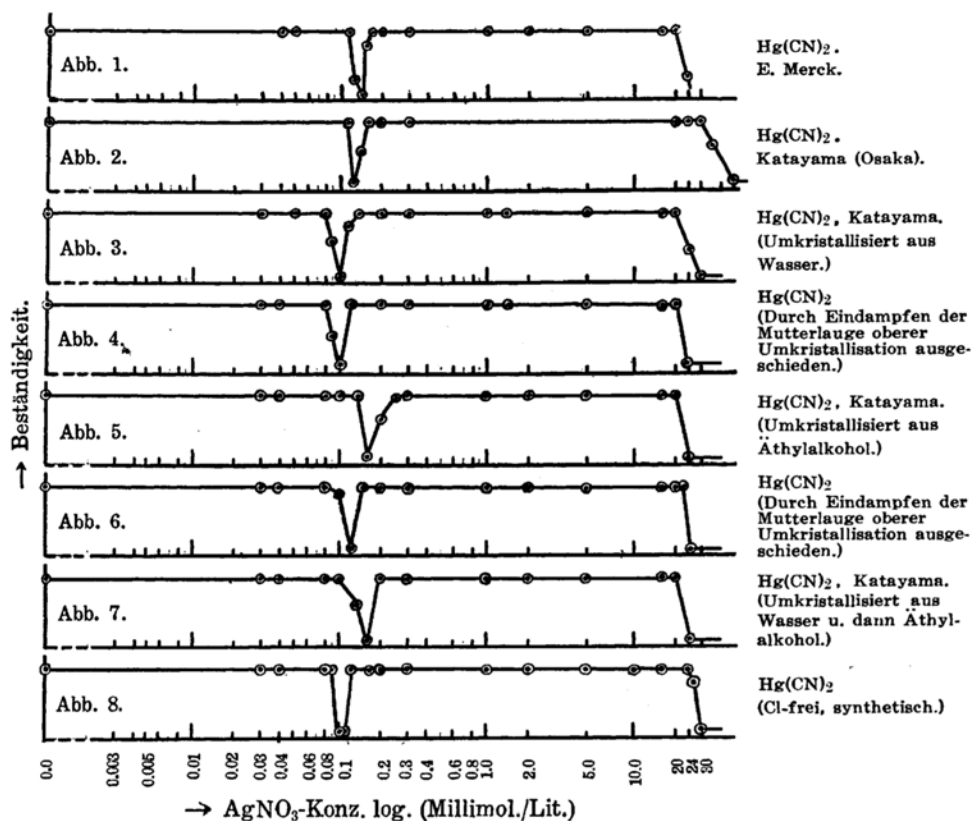
Das Nebenprodukt ist der gasförmige Cyanwasserstoff, der grösstenteils während der Reaktion mit überschüssigem  $\text{H}_2\text{S}$  ausgetrieben wird. Nun aus 2%-iger  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung haben wir nach dieser Methode das Sol hergestellt. Überschüssiger  $\text{H}_2\text{S}$  und HCN wurde durch 30-minütiges  $\text{H}_2$ -Durchleiten ausgetrieben. Das Sol ist schwarz ganz undurchsichtig, riecht vollkommen nicht nach  $\text{H}_2\text{S}$  und sehr beständig. Der Koagulationsversuch an diesem Sol, mit  $\text{AgNO}_3$  als Elektrolyt, wurde wie gewöhnlich vorgeführt. Wie aus Abb. 1 und 2 zu ersehen sind, ergeben die Koagulationskurven ausgesprochene unregelmässige Reihe. Zur Kontrolle haben wir den gleichen Versuch ausgeführt mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , welches durch Umkristallisieren aus Wasser bzw. Äthylalkohol gereinigt ist. Die Resultate, welche in Abb. 3-7 ersichtlich sind, zeigen fast keinen Unterschied wie vorhergehender Versuche. (Abb. 1-2).

Inzwischen haben wir erfahren, dass das käufliche  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  nach folgender Reaktion hergestellt worden ist.

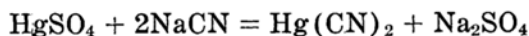


Also das  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  hat auch das  $\text{HgCl}_2$  als Ausgangsmaterial. Dann kann man nicht garantieren, dass wie obenerwähnt hergestelltes  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  absolut Cl-frei ist: denn obwohl es wiederholt auf gewöhnlichem chemischem Sinne vorsichtig gereinigt ist, könnten noch die Cl-Ionen vom  $\text{HgCl}_2$  (Ausgangsmaterial) durch Adsorption und andere Ursache in  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  zurückbleiben, welche auf der unregelmässigen Koagulation des aus diesem  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  hergestellten HgS-Sols etwaigen Einfluss ausüben

(3) A. Lottermoser, *J. prakt. Chem.* (2), **57** (1898), 484: The Svedberg, „Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe“, S. 300, Dresden u. Leipzig (1922).



würden. Von diesem Grunde, haben wir noch einen Versuch angestellt mit absolut Cl-freiem  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , welches folgendermassen zubereitet ist<sup>(4)</sup>.



Das Produkt wurde durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol gereinigt. Die Koagulationskurve des  $\text{HgS}$ -Sols, welches aus diesem  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  hergestellt ist, ist in Abb. 2 übergetragen. Die unregelmässige Reihe ist immer noch deutlich zu erkennen.

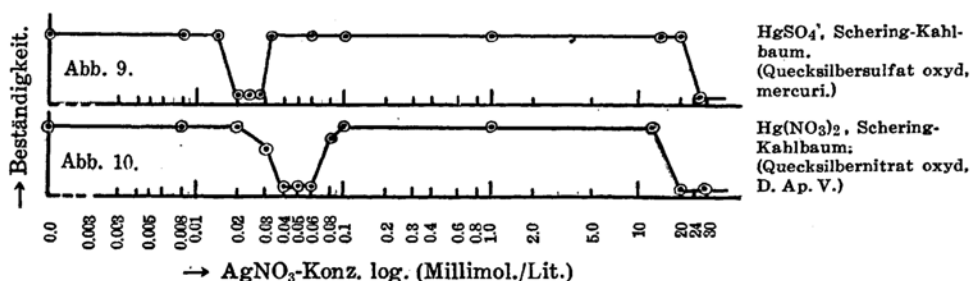
Jetzt ist es uns allmählich klar, dass zur unregelmässigen Reihe das Cl-Ion nicht einzige verantwortliche Fremdstanz ist.

(3) **Versuch mit  $\text{HgSO}_4$  und  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .** Noch gibt es  $\text{HgSO}_4$  und  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  als gewöhnlich käufliche Hg-Salze vor uns. Trotzdem sie beide schwer löslich sind, unter Anwendung grosser Menge gesättigter Lösungen, könnte man mit  $\text{H}_2\text{S}$  das  $\text{HgS}$  niederschlagen. Von diesem  $\text{HgS}$  haben wir in gleicher Weise das Sol hergestellt. Die Sole aus  $\text{HgSO}_4$  bzw.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  sind manchmal so unbeständig, dass sie schon sich koagulieren, wenn man ihnen  $\text{H}_2$ -Gas durchleitet, um überschüssigen  $\text{H}_2\text{S}$  auszutreiben. Die Sol-Beständigkeit kann man aber sehr einfach erhöhen durch die Beschallung von Ultraschallwellen, worüber bei uns eingehend untersucht wurde<sup>(5)</sup>.

(4) L. Vanino, „Präparative Chemie“, Bd. I, S. 584, Stuttgart (1925).

(5) N. Sata u. Y. Niwase, *Kolloid-Z.*, **81** (1937), 294.

Die Koagulationskurven dieser Sole sind in Abb. 9 und Abb. 10 angezeigt.



Die Kurven zeigen in allen Fällen die unregelmässige Reihe vor sich. Es ist dabei zu beachten, dass der 1-Koagulationspunkt die Tendenz zeigt, zur Stelle kleinerer Elektrolytkonzentration sich schieben, im Vergleich mit den Resultaten vorstehender Versuche. (Siehe Abb. 1–8.) Solche Verschiebung des 1-Koagulationspunktes haben wir auch mit dem Sol aus hochgereinigtem  $\text{HgS}^{(6)}$  gemerkt, die vermutlich mit der Sol-Beständigkeit oder Sol-Konzentration zu abhängen ist.

**(4) Schlussbemerkung.** In voriger Untersuchung an  $\text{HgS}$ -Sol aus  $\text{HgCl}_2$ , haben wir die Rolle von  $\text{Cl}$ -Ionen als sehr wichtig gefunden. Durch obenausgeführte Versuche wurde bestätigt, dass die unregelmässige Reihe, bei allen  $\text{HgS}$ -Solen aus verschiedenen Ausgangsmaterialien, d.h. unabhängig der beigemischten Nebenprodukten, immer zu erkennen ist. Daraus muss man schliessen, dass es nicht allein an  $\text{Cl}$ -Ionen begrenzt, sondern alle beigemischte Fremdionen sich ähnlich verhalten würden. Wie erwähnt, vermuten wir, dass sie hauptsächlich mit der Beständigkeit bzw. Konzentration des Sols, höchstens mit der Verschiebung des 1-Koagulationspunktes zu tun haben. Die Sol-Eigenschaft die die unregelmässige Reihe zu ergeben, scheint doch immer auf  $\text{HgS}$ -Teilchen aufbehalten zu sein.

Dann könnte man es zuerst als eine einfache Umladungserscheinung durch Ionen-Adsorption verstehen. Aber die Frage, dass die unregelmässige Reihe warum nur mit bestimmten Kombinationen der Sole und Elektrolyte zu geschehen ist, wird dadurch nicht aufgelöst. Dass die Umladung der Grenzflächen, im allgemeinen, durch Adsorption hochwertiger Ionen vor sich geht, wurde schon oft, theoretisch als auch experimentell, studiert<sup>(7)</sup>. Dabei handelt es sich nur um die Ladung und Umladung reiner, neutraler Grenzfläche durch Ionen-Adsorption aus einzigem Elektrolyt. Die Sache verhält sich ganz anders und zwar sehr kompliziert, wenn die Grenzfläche anfangs nicht neutral, sondern schon Ladung trägt, worüber noch kaum untersucht worden ist<sup>(8)</sup>. Wir möchten hier darauf aufmerksam

(6) Noch unveröffentlicher Versuch von uns. Das  $\text{HgS}$  wurde gereinigt durch Kochen und Dekantieren im Quarzgefäss über 300 Tage. [Siehe auch (4)].

(7) E. A. Hauser, "Colloidal Phenomena", S. 98, New York and London (1939): "Hydrophobic Colloids", S. 58, 83. Amsterdam (1938): H. Freundlich, E. Ettisch u. P. Rona, *Z. physik. Chem.*, **116** (1925), 401.

(8) "Colloidal Phenomena", S. 107: E. J. W. Verwey, *Kolloid-Z.*, **72** (1935), 187.

machen, dass die Erscheinung der unregelmässigen Reihe gerade auf diesem Problem auffällt. Ausserdem sind von dieser Erscheinung scheinbar ganz unabhängige zwei Kategorien bekannt, namentlich die von Mastix-, Platin-Sol usw. durch hochwertigen Elektrolyt, wie  $\text{FeCl}_3$  bzw.  $\text{AlCl}_3$ <sup>(9)</sup> und die von HgS-Sol durch einwertiges  $\text{AgNO}_3$ . Vorderer Fall wurde so erklärt, dass er durch Adsorption der hochwertigen Ionen, oder der von diesen Elektrolyten hydrolytisch entstandenen Kolloidteilchen zurückzuführen ist, was aber zum letzten Fall von HgS-Sol gar nicht gültig ist. Mit Mastix-Sol<sup>(1)</sup> haben wir auch schon einigen Versuche durchgeführt. Dabei wurde gezeigt, dass zur unregelmässigen Reihe nicht nur der zugefügte Elektrolyt, sondern die im Sol vorhandenen dialysierbaren Substanzen auch verantwortlich sein können.

Aus den bisherigen Untersuchungen ist es nur soweit klar, dass die unregelmässige Reihe sich stattfindet, wenn die Kolloidteilchen die Eigenschaft besitzen, sich umzuladen durch Zufügen variierender Konzentrationen geeignetes Elektrolyts. Aber welche Sorten der Kolloidteilchen, unter welchen Bedingungen diese Eigenschaft bekommen würden, bleibt fast noch unberührt. Die bekannte Regel der Umladung durch Adsorption hochwertiger Ionen hat zur Erklärung unregelmässiger Reihe keine Allgemeinheit; denn, wie erwähnt, kennen wir schon die Beispiele derselben durch einwertiges  $\text{AgNO}_3$  und dreiwertiges  $\text{FeCl}_3$ .

Weitere Untersuchung wird fortgesetzt nach der Richtung genannten Fragestellen, die Spezifität dieser Erscheinung in erster Linie, zu klären.

### Zusammenfassung.

(1) Es wurde die unregelmässige Koagulationsreihe des HgS-Sols aus verschiedenen Ausgangsmaterialien ausser  $\text{HgCl}_2$  untersucht.

(2) Alle Sole, welche aus  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgSO}_4$  bzw.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  als Ausgangsmaterial hergestellt sind, zeigen immer die unregelmässige Reihe vor sich.

(3) Daraus wurde konstatiert, dass zu dieser Erscheinung, im Sol beigemischte Fremdsubstanzen(-ionen) keine grosse Bedeutung hat.

(4) Es scheint, dass sie hauptsächlich die Sol-Beständigkeit, Sol-Konzentration und höchstens die kleine Formänderung der Koagulationskurve verursacht, während die Sol-Eigenschaft die unregelmässige Reihe zu ergeben unverändert bleibt.

(5) Es wurde darauf aufmerksam gemacht, dass diese Erscheinung, aber, nicht als eine Umladungserscheinung durch Adsorption hochwertiger Ionen zu betrachten ist, weil es zwei ganz unabhängige Beispiele vorhanden sind; bei dem einen durch einwertigen, während beim anderen durch dreiwertigen Elektrolyt die unregelmässige Reihe hervorgerufen wird.

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

---

(9) H. Bechold, *Z. physik. Chem.*, **48** (1904), 418; H. Buxton u. P. Schaffer, *ibid.*, **57** (1907), 58; H. Buxton u. O. Teague, *ibid.*, **57** (1907), 72; H. Mayanagi, *Kolloid-Z.*, **39** (1926), 319.