

# Über die unregelmässige Reihe der kolloiden Lösungen durch Elektrolyten. VI. Die vergleichenden Versuche der Koagulationskurven verschiedener Sulfidsole.<sup>(1)</sup>

Von Naoyasu SATA und Sigeru ITÔ.

(Eingegangen am 20. April 1942.)

(1) **Einleitung.** Wir haben schon die unregelmässige Reihe des HgS-Sols von recht mannigfaltigen Seiten untersucht. Dadurch erklärt sich, dass diese Erscheinung an allen untersuchten HgS-Solen ohne Ausnahme nachweisbar ist, d.h. die Ausgangsmaterialien, beigemischte Fremdionen, die Beständigkeit, die Reinheit usw. des Sols haben mit der unregelmässigen Reihe nicht viel zu tun.

Nun haben wir infolgedessen noch eine Frage aufgeworfen, ob sie eine spezielle Eigenschaft des HgS-Sols ist oder bei allen mit H<sub>2</sub>S stabilisierten Sulfidsolen eine allgemein erkennbare Erscheinung ist, welche sich durch genau gleiche Methode herstellen lässt. Es ist nämlich die Herstellungsmethode von HgS-Sol nach Winssinger prinzipiell an allen Sulfidsolen anwendbar, wenn man ein geeignetes Salz als Ausgangsmaterial findet. Daraus können wir vielleicht annehmen, dass die Oberflächenstruktur oder der Stabilisierungsmechanismus der Teilchen der nach gleicher Winssinger-Methode hergestellten Sulfidsole voneinander sehr ähnlich sein möge. Somit wäre das Adsorptionsverhalten des AgNO<sub>3</sub> auf diesen *strukturell* verwandten Sulfidsolen auch wahrscheinlich ähnlich, da die Adsorption eine Oberflächenerscheinung ist. Schliesslich wurde konstatiert, dass die nach Winssinger-Methode hergestellten verschiedenen Sulfidsolen allgemein die unregelmässige Reihe zeigen. Von diesen Gesichtspunkten aus haben wir nachstehend zuerst die Anwendbarkeit der Winssinger-Methode an verschiedenen Sulfidol-Darstellungen untersucht und dann das Vorhandensein der unregelmässigen Erscheinung bei der Koagulation so hergestellter Solen geprüft.

(2) **Die Herstellung verschiedener Sulfidsole.** Von der Verwandtschaft mit Quecksilber haben wir zuerst als Sulfid-Material Cadmium und Zink ausgewählt.

Herstellungsvorschriften und Sol-Eigenschaften sind folgende.

(i) *CdS-Sol.* CdS-Sol nach Winssinger-Methode wurde schon von E. Prost<sup>(2)</sup> untersucht. Er hat das Sulfid aus CdSO<sub>4</sub>-Lösung unter Zusatz von Ammoniak gefällt, was vielleicht zu vollkommenem Niederschlagen der Cd-Ionen geführt hat und wovon die Sol-Beständigkeit in gewissem Sinne abhängig gemacht wird. Wir haben den Versuch unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt.

---

(1) N. Sata u. Y. Niwase, *Kolloid-Z.*, **84** (1938), 314; N. Sata u. S. Itô, dieses Bulletin, **15** (1940), 271; N. Sata u. K. Môri, ebendort, **16** (1941), 139; N. Sata u. S. Itô, ebendort, **17** (1942), 4.

(2) The Svedberg: Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. (Dresden und Leipzig, 1922) S. 391, 404.

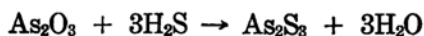
- (a) Von 100 ccm. 2.5%  $\text{CdSO}_4$ -Lösung wurde das  $\text{CdS}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt unter Zusatz von 15 ccm. 6N- $\text{NH}_4\text{OH}$ . Den Niederschlag wäscht man durch Dekantieren (3-mal). Die Suspension wurde peptisiert mit abermaligem  $\text{H}_2\text{S}$ -Durchleiten. Überschüssiger  $\text{H}_2\text{S}$  wurde mit  $\text{H}_2$  ausgetrieben. Beständigkeit ist gut. Der Koagulationswert mit  $\text{NaCl}=50$ ;  $\text{CaCl}_2=0.6$ ;  $\text{AlCl}_3=0.8$  Millimol./Lit.
- (b) Das  $\text{CdS}$ -Sol wurde hergestellt wie oben, aber ohne  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Zusatz. Der Niederschlag liess sich nicht vollkommen peptisieren und lässt etwas Bodensatz zurück. Die Beständigkeit ist nicht so gut wie beim vorigen Fall, so z.B. setzt sich der Ko. W. (Abkürzung für Koagulationswert.) mit  $\text{NaCl}$  zu 2 Millimol./Lit. herab.
- (c) Das  $\text{CdS}$ -Sol (i), (a) wurde dialysiert für 11 Tage (nach 4 Tagen ist es koaguliert) und dann wieder mit  $\text{H}_2\text{S}$  peptisiert. Es ist doch viel beständiger als das  $\text{CdS}$ -Sol (i), (b), welches ohne Ammoniak hergestellt ist.
- (ii)  $\text{ZnS}$ -Sol. Das Sol ist auch von C. Winssinger<sup>(3)</sup> hergestellt. Verschiedene Herstellungsmöglichkeiten haben wir untersucht. In diesem Fall ist  $\text{NH}_4\text{OH}$  unentbehrlich zum Peptisieren; d.h. aus  $\text{ZnSO}_4$  unmittelbar gefälltes Sulfid lässt sich nicht mit  $\text{H}_2\text{S}$  peptisieren. Sondern man musste zuerst mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  gefälltes  $\text{Zn}$ -Hydroxyd durch  $\text{H}_2\text{S}$ -Leiten in Sulfid umwandeln und gleichzeitig kolloidal peptisieren lassen.
- (a) Einer 100 ccm. 2.5%  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung wurde 6 ccm. 6N- $\text{NH}_4\text{OH}$  zugesetzt. Ausscheidung von weissem, flockigem  $\text{Zn}$ -Hydroxyd-Niederschlag. Man leitet  $\text{H}_2\text{S}$  durch diese Hydroxyd-Suspension, um sie zur Sulfid-Suspension zu verwandeln. Da diese Suspension schwer absetzbar ist, musste man sie vor der Reinigung durch Dekantieren zentrifugieren, was nur 2-mal zu gestatten war. Vor dem dritten Dekantieren ist die Suspension automatisch peptisiert, ohne abermaliges  $\text{H}_2\text{S}$ -Durchleiten vollkommen, nur durch Umrühren eines Glasstäbchens. Noch übriggebliebenes  $\text{H}_2\text{S}$  wurde mit Durchleiten von  $\text{H}_2$  ausgetrieben.
- (b) Das  $\text{ZnS}$ -Sol (ii), (a) kann man durch Erhitzen ( $98^\circ\text{C}$ ) koagulieren. Nach dem Dekantieren, peptisiert der grösste Teil des Niederschlags sich wieder durch einfaches Umrühren mit von neuem zugefügten Wasser. Diese Behandlung—Koagulieren durch Erhitzen, Zentrifugieren, Dekantieren und Peptisieren—wiederholt man 8-mal. Durch die Suspension wurde zuletzt zum vollständigen Peptisieren  $\text{H}_2\text{S}$  durchgeleitet.
- (c) Das  $\text{ZnS}$ -Sol (ii), (a) wird dialysiert für 7 Tage. (Nach 3 Tagen ist es koaguliert.) Danach wurde die Suspension wiederum mit  $\text{H}_2\text{S}$  peptisiert. In der Lösung  $\text{NH}_4$ - und  $\text{SO}_4$ -Ionen nicht nachweisbar. Tabelle 1 ergibt die Koagulationswerte dieser Sole in Millimol./Lit.

Tabelle 1.

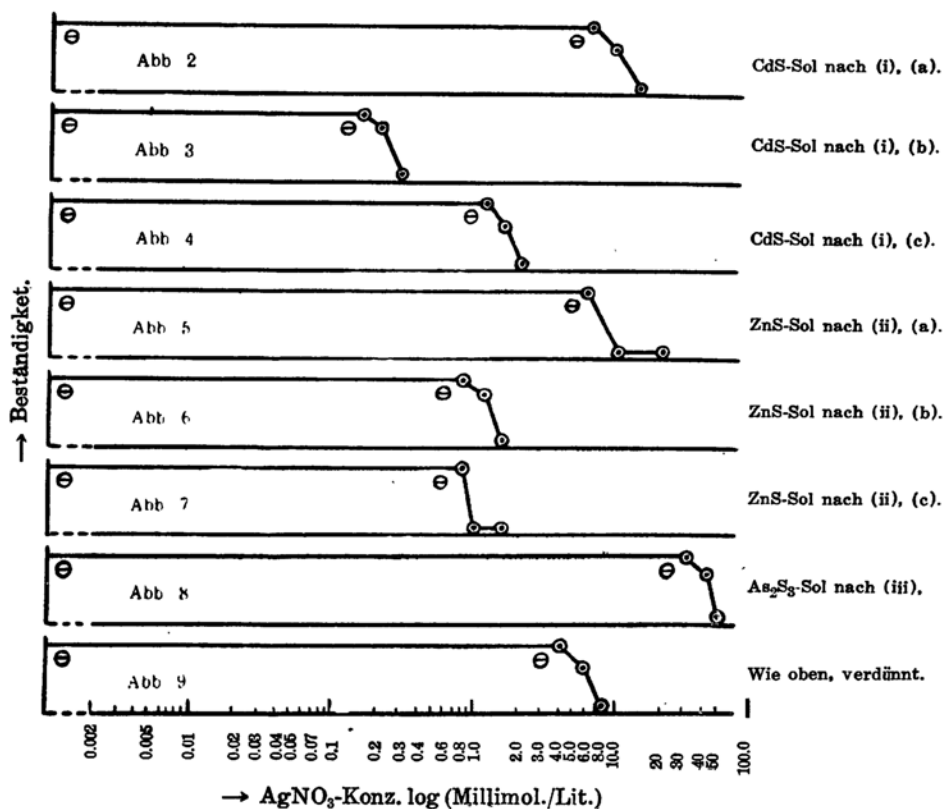
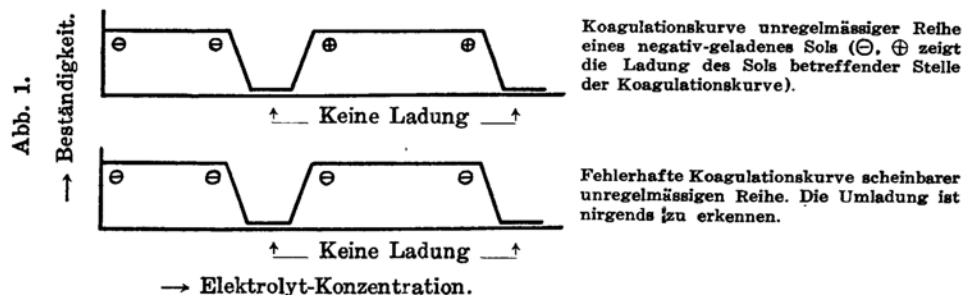
Elektrolyt		$\text{NaCl}$	$\text{CaCl}_2$	$\text{AlCl}_3$
(ii), (a)	2-mal dekantiert .....	20	0.4	0.3
(ii), (b)	8-mal dekantiert mit Wärmeanwendung.	10	0.2	0.1

(3) *loc. cit.* (2), S. 299.

(iii)  $As_2S_3$ -Sol. Zur Kontrolle haben wir auch  $As_2S_3$ -Sol als einen Versuchsgegenstand ausgewählt. Bei diesem Sol ist besonders darauf zu achten, dass bei ihm ausser stabilisierenden  $H_2S$  keine beigemischten Fremdstoffen zu ahnen sind, wie die Reaktionsformel es zeigt:



(3) Die Koagulationsversuche. Die Koagulationsversuche, mit  $AgNO_3$  als Elektrolyt, wurden dann an oben erhaltenen verschiedenen Sulfidsolen ausgeführt. Wie schon erwähnt, ist der Koagulationsversuch dieser Art ein sehr heikles Experiment. So haben wir diesmal die Koagulation nicht nur durch Trübung oder Flockenbildung entschieden, sondern



noch dazu durch Elektrophorese die Teilchenladung nachgesehen. Auf diese Weise kann man die Koagulationskurve vor einem Versuchsfehler garantieren. Bei dem Koagulationsversuche kommt manchmal eine fehlerhafte Koagulation vor, welche durch unerwartete Verunreinigungen in Versuchsgefäßen usw. ganz zufälligerweise hervorgerufen wird. In diesem Fall könnte die Koagulationskurve wie eine unregelmässige Reihe verlaufen, doch in Wirklichkeit ist gar keine, zur unregelmässigen Reihe charakteristische Umladung zu erkennen, was nur durch kataphoretische Untersuchung zu unterscheiden ist. Abb. 1 macht den Vorgang schematisch ersichtlich. Abb. 2–9 sind die Koagulationskurven der verschiedenen Sulfidsole.

(4) **Erörterung.** Das sogenannte nach „Winssinger Methode“ bekannte Herstellungsverfahren des HgS-Sols ist prinzipiell bei verschiedenen Sulfidsoleen allgemein anwendbar. Da in diesem Fall der  $H_2S$  zum Stabilisieren die Hauptrolle zu spielen hat, könnte man für alle Teilchen dieser Sulfidsole ganz gleiche oder wenigstens sehr ähnliche Oberflächenstruktur annehmen, wie aus Abb. 10 zu ersehen ist.<sup>(4)</sup> Unter weiteren Annahme, dass solche ähnlich konstruierten Teilchen mit gleichem Elektrolyt ( $AgNO_3$ ) auch gleicherweise die unregelmässige Koagulation wie HgS-Sol zeigen würde, haben wir obenstehende Untersuchung angestellt. Wie die Versuchsergebnisse aus den Abb. 2–9 erkennen lassen, erweist sich diese Vermutung als völlig haltlos, denn keins von den untersuchten Sulfidsoleen zeigt die unregelmässige Reihe. Daraus wird konstatiert, entweder die Oberflächenstruktur der Teilchen verschiedener Sulfidsole



Abb. 10.

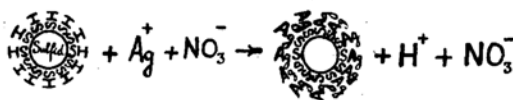


Abb. 11.

nicht ganz ähnlich anzunehmen ist, oder das HgS-Sol allein besitzt eine eigenartige Adsorptionseigenschaft mit  $AgNO_3$  die unregelmässige Koagulation hervorzurufen. Wir haben schon bestätigt, dass die unregelmässige Reihe des HgS-Sols von beigemischten Fremdionen, die von verschiedenen Ausgangsmaterialien stammen, nicht beeinflusst wird. Noch dazu, weil der HgS-Niederschlag vor dem Peptisieren durch Dekantieren genügend gereinigt ist, könnte man leicht auf den Gedanken kommen, dass die

(4) H. B. Weiser, "Inorganic Colloid Chemistry," Vol. III, S. 212.

übriggebliebenen Fremdionen nach dem Peptisieren hauptsächlich auf der Teilchenoberfläche oder in ihrer diffusen Schicht verteilt worden sind. Dass diese Fremdionen auf der Teilchenoberfläche zur Entstehung der unregelmässigen Reihe nichts zu tun haben, legt uns die Vermutung nahe, dass die Ursache in der Verbindungsart von  $\text{AgNO}_3$  an  $\text{HgS}$ -Oberfläche zu suchen ist. Ausserdem bei der Ausführung der Koagulationsversuche, konnten wir nachweisen, dass das anfangs neutrale  $\text{HgS}$ -Sol nach dem Zusatz der auch neutralen  $\text{AgNO}_3$ -Lösung sauer geworden ist, woraus man die Wahrnehmung machen kann, dass hier eine polare Adsorption stattgefunden hat. Mitunter verstehen wir, dass zwischen  $\text{SH}$ -Ionen auf der Teilchenoberfläche und  $\text{Ag}$ -Ionen eine Austauschadsorption geschieht, wie aus Abb. 11 schematisch ersichtlich ist.

Wir kommen somit zum Schluss, dass eine weitere Überlegungsmöglichkeit hinsichtlich der Spezifität der unregelmässigen Reihe von  $\text{HgS}$ -Sol noch von der Seite des Adsorptionsproblems her zu finden ist. Die endgültige Diskutierung ist aus den Resultaten vergleichender Adsorptionsversuche von  $\text{AgNO}_3$  an verschiedenen Sulfiden zu erwarten, welche schon im Gang ist.

### Zusammenfassung.

(1) Um die Entstehung der unregelmässigen Reihe bei verschiedenen Sulfidsolen zu prüfen, wurde zuerst die Anwendbarkeit der sogenannten „Winssinger Methode“ zur Herstellung verschiedenen Sulfidsolen untersucht.

(2) Das Sulfidol von  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  und  $\text{As}$  wurde nach dieser Methode unter variierenden Bedingungen hergestellt und ihre kolloidwissenschaftlichen Eigenschaften untereinander verglichen.

(3) Es wurden die Koagulationsversuche, mit  $\text{AgNO}_3$  als Elektrolyt, an so erhaltenen, verschiedenen Sulfidsolen angestellt.

(4) Die unregelmässige Koagulationsreihe liess sich bei keinem Sulfidol, ausser  $\text{HgS}$ -Sol, nachweisen.

(5) Dadurch wurde konstatiert, dass die unregelmässige Reihe auf eine spezielle Adsorptionseigenschaft von  $\text{Ag}$ - bzw.  $\text{NO}_3$ -Ionen an  $\text{HgS}$ -Teilchen zurückzuführen ist.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität zu  
O s a k a und S i o m i-Institut für physikalische  
und chemische Forschung.*

---