

Über die unregelmässige Reihe von kolloiden Lösungen durch Elektrolyten. VIII. Schlussmitteilung. Über den Mechanismus und die Spezifität der unregelmässigen Reihe von HgS-Sol.

Von Naoyasu SATA und Sigeru ITÔ.

(Eingegangen am 21. Dezember 1942.)

Einleitung: Erstens um die Erscheinung der unregelmässigen Koagulationsreihe, die bis jetzt an verschiedenen voneinander unabhängigen Fällen gefunden waren, in einer einfachen, allgemeinen Erklärung zusammenzufassen; zweitens, um von dem Mechanismus des Peptisierens, Stabilisierens, Koagulierens und Umladens, welche die grundsätzlichen Erscheinungen der kolloiddispersen Systeme sind, ein deutliches Bild zu geben, haben wir die unregelmässige Reihe von HgS-Sol durch AgNO_3 von allen Seiten untersucht. Die bisher gefundenen Beispiele der unregelmässigen Reihe könnte man vielleicht folgender Weise klassifizieren.

(A) Die Koagulation von Mastix-, Au-, Pt-Sol usw. durch leicht hydrolysierende Salze mit hochwertigen Kationen, wie FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ usw.⁽¹⁾.

(B) Die Koagulation von Fe_2O_3 -Sol durch NaOH bzw. Na_2HPO_4 ⁽¹⁾.

(C) Die Koagulation von HgS-Sol durch AgNO_3 ⁽²⁾.

Von (A) und (B) wurde die Untersuchung schon oft angestellt und über ihren Mechanismus eine Erklärung abgegeben, während das Beispiel (C) seit dem Experiment von Freundlich und Schucht noch nicht eingehend untersucht wurde. Das ist der Grund, warum wir sie als unseren Versuchsgegenstand gewählt haben.

Noch dazu scheint die Möglichkeit des Eintretens komplizierter Nebenerscheinungen wie Hydrolyse, chemische Reaktion usw. in diesem Fall (C) äusserst gering zu sein, was zum Studium des kolloidwissenschaftlichen Mechanismus vom experimentellen Standpunkt aus am bequemsten ist. Zuerst wird eine ganz kurze Übersicht aller bisheriger Versuche wiedergegeben.

(1) Die Untersuchung der unregelmässigen Reihe von HgS-Sol aus verschiedenen Ausgangsmaterialien⁽³⁾.

Zusammenfassung: Kolloidwissenschaftlich ist die Rolle beigemischter fremder Ionen in Lösung sowie in diffusen Gouy-Schichten der Teilchen sehr wichtig⁽⁴⁾. Um den Einfluss beigemischter fremder Ionen auf die unregelmässige Reihe zu zeigen, wurden die Koagulationen der HgS-Sole, die aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellt worden sind, verglichen. Aus $\text{Hg}(\text{CN})_2$; HgSO_4 und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ stammende HgS-

(1) H. R. Kruyt und J. van der Spek, *Kolloid-Z.*, **25**(1919), 17.

(2) H. Freundlich und H. Schucht, *Z. physik. Chem.*, **85**(1913), 641.

(3) N. SATA und S. ITO, dieses Bulletin, **16**(1941), 139.

(4) H. Freundlich, „Kapillarchemie“ (Leipzig, 1932), Bd. II, S. 89.

Sole zeigen fast die gleichen Koagulationskurven unregelmässiger Reihe vor sich.

Mit anderen Worten, das Vorhandensein einer kleinen Menge fremder Ionen zeigt keinen Einfluss auf die unregelmässige Reihe.

(2) Über die Rolle des H₂S und den Reinheitsgrad des HgS-Sols auf dessen unregelmässige Reihe⁽⁵⁾.

Zusammenfassung: Wenn die Fremdionen in diffusen Schichten ohne Einfluss sind, muss die Wirkung des Stabilisators, d.h. des H₂S, demnächst nachgeprüft werden. Bei der Herstellung des HgS-Sols kommt das H₂S zweimal zur Reaktion. Und zwar erstens, rein chemisch, um HgS niederzuschlagen, und zweitens kolloidchemisch, um den HgS-Niederschlag zu peptisieren oder zu dispergieren. Das H₂S ist unentbehrlich zum Stabilisieren von HgS-Teilchen. Und obwohl der Stabilität schädliche Fremdionen deutlich nachweisbar vorhanden sind, wenn dazu eine entsprechende, genügende Menge H₂S zugegeben wird, halten sich die Teilchen beständig. Andererseits erhält man trotz genügend gereinigtem HgS-Niederschlag nur ein unbeständiges Sol, wenn H₂S zu wenig vorhanden ist. Auf die unregelmässige Reihe lässt sich aber in allen Fällen gar kein Einfluss erkennen. Das HgS-Sol, welches aus dem HgS-Niederschlag, der im Quarz-Gefäß über ein Jahr (400 Tage) durch Kochen und Dekantieren gereinigt worden ist⁽⁶⁾, hergestellt wurde, zeigt noch deutlich die unregelmässige Reihe. Daraus ergab sich der Schluss, dass die unregelmässige Reihe weder durch oberflächliche Reaktion der Teilchenoberfläche noch durch Elektrolyt verursacht wird.

(3) Über die Bedingung bei der Ausführung der Koagulationsversuche mit besonderer Berücksichtigung der Wirkung von Ultraschall⁽⁷⁾.

Zusammenfassung: Um die Resultate der Koagulationsversuche quantitativ und auch reproduzierbar zu erhalten, ist die Auswahl und Fixstellung geeigneter Versuchsbedingung unbedingt nötig. Zum Mischen des Sols mit der Elektrolyt-Lösung z.B. genügt ein leises Umdrehen des Probiergläschens vollkommen. Zu kräftiges Umschütteln oder die Beschallung von Ultraschall ruft manchmal eine unerwartete mechanische Koagulation hervor.

(4) Die vergleichenden Versuche der Koagulationskurven verschiedener Sulfid-Sole⁽⁸⁾.

Zusammenfassung: Durch obenstehende Versuche hat sich herausgestellt, dass die Oberflächenstruktur, Struktur diffuser Schicht, Verunreinigung oder Fremdionen in der Lösung usw. zur unregelmässigen Reihe kaum etwas zu tun haben kann. Wir haben darauf das Verhalten ähnlich konstruierter Sulfid-Sole nachgeprüft, und zwar wurden die Koagulationskurven der mit HgS-verwandten CdS-, ZnS- und As₂S₃-Sol verglichen, welche nach ganz gleicher Methode hergestellt sind.

Trotz der Verwandtschaft Teilchenbildender Substanzen sowie der

(5) N. Sata und S. Ito, dieses Bulletin, 17(1942), 4.

(6) Noch unveröffentlichter Versuch von uns.

(7) N. Sata und S. Ito, dieses Bulletin, 17(1942), 56.

(8) N. Sata und S. Ito, dieses Bulletin, 17(1942), 309.

Ähnlichkeit als Kolloidlösung, keinem Sulfid-Sol ausser HgS-Sol, findet sich die unregelmässige Reihe mit AgNO_3 vor.

(5) Die Adsorptionsversuche von AgNO_3 an Sulfid-Niederschlägen⁽⁹⁾.

Zusammenfassung: Die obenausgeführten Versuche führten uns zuletzt dazu, die Ursache der unregelmässigen Reihe in irgendwelchem unmittelbaren Verhalten zwischen Teilchenbildender Substanz und AgNO_3 zu suchen. Als solches Verhalten kommt die Adsorption in erster Reihe in Frage. Es ist auch daher wichtig, weil der erste Schritt der Koagulation mit der Ionenadsorption beginnt. Daraus erklärt sich, dass die Adsorption von AgNO_3 an HgS - und As_2S_3 -Niederschlag voneinander ganz anderer Natur ist und zwar ist sie an HgS apolar, hingegen an As_2S_3 polar, und lässt sich die Austauschadsorption erkennen.

Diskussion des Mechanismus.

(i) Allgemeines: Aus den erhaltenen Versuchsergebnissen möchten wir besonders darauf aufmerksam machen, dass diese Erscheinung von dem Vorhandensein fremder Ionen in diffuser Schicht der Teilchen sowie in der Lösung nicht abhängig ist, und dass sie ausser HgS -Sol, mit ihm verwandtes Sulfid-Sol nicht zu erkennen ist. Es lässt sich also daraus schliessen, dass die unregelmässige Reihe nicht eine allgemeine Erscheinung einer Gruppe kolloider Lösungen ist, sondern mehr ein zufälliges Ereignis, welches nur bei ganz speziellen Kombinationen eines Sols mit einem Elektrolyt stattfindet. Dass man zwischen anfangs genannten zahlreichen Beispielen (A), (B) und (C) keine systematische Beziehung finden kann, unterstützt einerseits diesen Gedanken.

Deswegen, können wir in unserem Fall, nur den Mechanismus der unregelmässigen Reihe von HgS -Sol durch AgNO_3 und die Spezifität derselben diskutieren.

(ii) Der Koagulationsmechanismus in der unregelmässigen Reihe: Zur Überlegung des Mechanismus, musste in erster Linie beachtet werden, dass die erste Koagulation in allen Fällen bei sehr kleinen Elektrolytkonzentrationen ($0.1 \rightarrow 0.01$ millimol/l und noch weniger) statt hat, was als einziger allgemein übereinstimmender Punkt in obengenannten zahlreichen Beispielen gilt.

Wenn bei genügend kleiner Elektrolytkonzentration die 1-Koagulation stattfindet, dazu wirkende Ionen, welche eigentlich noch mehr befähigt sind adsorbiert zu werden, mit zunehmender Elektrolytkonzentration weiter adsorbiert, so dass endlich die anfängliche Ladung der Teilchen überwiegt, so entstehen hier die umgeladenen, beständigen Teilchen, welche das System zum 2-stabilen Gebiet überführt. Ein typisches Beispiel solcher Art unregelmässiger Reihe finden wir bei der Koagulation von As_2S_3 -Sol durch Strychininnitrat, die H. Freundlich untersucht hat⁽¹⁰⁾. In Abb. 1 sind die Adsorptionskurve und die entsprechende Koagulationskurve unregelmässiger Reihe zusammengestellt.

(9) N. Sata und S. Ito, dieses Bulletin, 18(1943), 131.

(10) H. Freundlich, Z. physik. Chem., 73(1910), 385.

Oben sind die Adsorptionskurven einiger organischer Elektrolyten an As_2S_3 -Niederschlag angegeben, in denen die unregelmässige Reihe nur mit Strychininnitrat zu erkennen ist. Die Zahlen in Klammern sind die Koagulationswerte betreffender Elektrolyte. Unten ist die unregelmässige Koagulationskurve von As_2S_3 -Sol durch Strychininnitrat angegeben. Wie erwähnt, tritt die 1-Koagulation bei sehr kleiner Elektrolytkonzentration hervor, wo die Adsorption noch weit von der Sättigung ist. Mit anderen Elektrolyten, bei denen die unregelmässige Reihe nicht zu erkennen ist, geschieht die Koagulation erst bei dem Sättigungspunkt der Adsorptionskurve oder in seiner Nähe.

Daraus muss man verstehen, dass die 1-Koagulation bei der unregelmässigen Reihe nicht nur von einfacher Ladungsneutralisation durch Ionenadsorption verursacht worden ist, sondern über einen ausserordentlichen kleinen 1-Koagulationswert ein besonderer Mechanismus vorzuschlagen ist. Aber man darf wenigstens annehmen, dass zum Eintreten der 1-Koagulation bei sehr kleiner Elektrolytkonzentration, die aktiven

Ionen jedenfalls stark adsorbierend sein müssen. Stark adsorbierend wurden vorerst genannt die hochwertigen Ionen, dementsprechend wurden manche Beispiele unregelmässiger Reihe gefunden mit den Elektrolyten hochwertiger Ionen, wie Al, Fe, Th usw.

Käme bei der Adsorption und Koagulation von Sulfid-Sole ein ähnliches Verhalten vor, so könnte man die Adsorptionskurve und Koagulationskurve von HgS und As_2S_3 , von denen nach unserem Versuch nur das vordere die unregelmässige Reihe erkennen lässt, schematisch wie Abb. 2 bezeichnen.

Um sich von diesem Gedankengang experimentell zu überzeugen, wurde der letzte Adsorptionsversuch ausgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen ganz das Gegenteil, namentlich, die Adsorption durch As_2S_3 ist in der Intensität nicht nur viel stärker als durch HgS , sondern

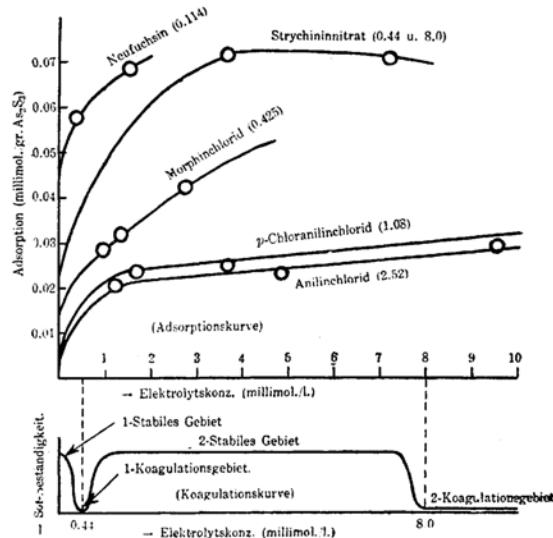


Abb. 1.

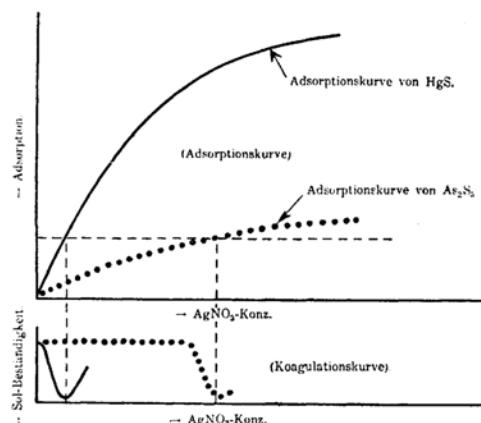


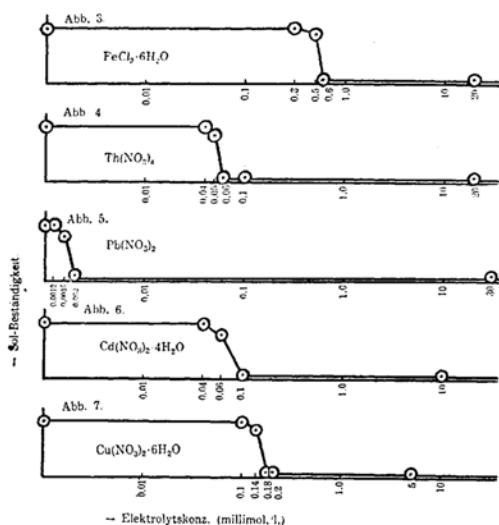
Abb. 2.

in ihrer Natur ganz anders und zwar mit As_2S_3 ist die Adsorption polar, d.h. es findet eine Austauschadsorption statt. Man könnte dadurch wenigstens soweit annehmen, dass die 1-Koagulation der unregelmässigen Reihe mit viel zu kleiner Elektrolytkonzentration geschieht, dass sie nur auf eine einfache Ladungsneutralisation durch Ionenadsorption zurückgeführt werden darf.

Aber für die unregelmässige Reihe ist nur ein sehr kleiner 1-Koagulationswert noch nicht ausreichend und keine genügende Bedingung. Mit anderen Worten, die hochwertigen Ionen verursachen sicher oft die unregelmässige Reihe, aber nicht immer. Zur Ergänzung haben wir noch die Koagulationskurve des HgS -Sols untersucht mit hochwertigen $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und mit AgNO_3 verwandte $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Elektrolyt. Die Ergebnisse finden sich in

Abb. 3-7, woraus zu erkennen ist, dass die unregelmässige Reihe trotz des sehr kleinen 1-Koagulationswertes, wegen hoher Kationenwertigkeit und anderen Ursache, in keinem Fall zum Vorschein kommt.

So möchten wir konstatieren, dass zur unregelmässigen Reihe die 1-Koagulation nicht nur bei sehr kleiner Elektrolytkonzentration, sondern dass sie auch unter solcher Bedingung stattfinden müsste, die leicht zum 2-stabilen Gebiet übergehen könnte. (Siehe Abb. 1). Als solches Bedingung könnte man sich z.B. vorstellen, wenn die Koagulation ohne Zusammenballen der Teilchen angenommen würde. Bei 1-Koagulations-



gebiet setzen sich also die Teilchen nur durch die Änderung in der Teilchenoberfläche und seinen diffusen Schichten, ohne miteinander zusammenzuballen, d.h. jedes für sich voneinander einzeln separat, ab. Wie aus dem Adsorptionsversuch zu ersehen ist, behalten die Teilchen in dieser Elektrolytkonzentration noch genügende Adsorptionsfähigkeit. Wenn, mit zunehmender Elektrolytkonzentration, an den Teilchen genügende Ionen adsorbiert werden und die vorherige Ladung der Teilchen dadurch überwiegte, würde das Entstehen umgeladener, stabiler Teilchen und infolgedessen der Übergang des 1-Koagulation gebietes zum 2-stabilen Gebiet verständlich sein. Gewöhnlich findet aber bei der Elektrolytkoagulation mit der Ladungsneutralisation meistenteils das Zusammenballen der Teilchen statt, die sich als Teilchen-Aggregat oder als das Koagulum absetzen. Dieses Koagulum lässt sich selbstverständlich nicht leicht nur durch einfache Ionenadsorption wieder zu beständigen einzelnen primären Teilchen dispergieren.

Mit anderen Worten, um ein Koagulum zu einer beständigen Suspen-

sion zu überführen, wird eine zwei-stufige Behandlung verlangt, namentlich das Dispergieren und Stabilisieren.⁽¹¹⁾

Unserer Meinung nach können infolge dieser Umstände alle hochwertigen Ionen nicht immer die unregelmässige Reihe verursachen, trotzdem sie einen sehr kleinen 1-Koagulationswert ergeben.

(iii) Über die Spezifität der unregelmässigen Reihe von HgS-Sol durch AgNO₃.

Über die Spezifität, nämlich die Tatsache, dass die unregelmässige Reihe von HgS-Sol nur mit AgNO₃ als Elektrolyt zu erkennen ist, sollen zuletzt einige Erklärungen folgen.

Es ist schon bemerkenswert, dass Ag-Ionen trotz ihrer Einwertigkeit einen sehr kleinen Koagulationswert ergeben, nicht nur an HgS-Sol, sondern auch an anderen vielen negativ-geladenen Solen⁽¹²⁾. Die Gründe dafür können wir vielleicht darin finden, dass das Ag-Ion in der elektrischen Spannungsreihe (Zn-Cd-Sn-Pb-W-Fe-Bi-Sb-Cu-Ag-Au-Th-Pt)⁽¹³⁾ einen höheren Platz einnimmt und kolloidwissenschaftlich stark adsorbierbar ist. (Ag>Hg>Cu>Pb>Zn)⁽¹⁴⁾. Die starke desinfektierende Wirkung der Ag- oder Hg-Ionen ist auch somit verständlich.

Ausserdem ist es wohl bekannt, dass alle mit H₂S-stabilisierten Sulfid-Sole mit einer Formel:

[xMeS.yH₂O]HS⁻ ausgedrückt werden und dass sie mit einem Elektrolyt MeX eine Art Austauschadsorption folgenderweise ereignen werden⁽¹⁵⁾. [xMeS.yH₂O]HS⁻+MeX=[xMeS.yH₂O]MeS+HX.

Die Gleichung zeigt, dass das anfangs neutrale Sol nach Elektrolythinzufügen sauer wird. Beim Fall von HgS-Sol, durch Zusatz von AgNO₃, wird HNO₃ befreit. Carr und Freundlich⁽¹⁶⁾ haben neulich bestätigt, dass die Adsorbierbarkeit der H-Ionen einer Säure stark erhöht wird durch gemeinsames Vorhandensein eines Salzes dieser Säure. In Abb. 8 wurden die Adsorptionskurven übertragen.

Diese Resultate könnten auch als eine Ursache sehr

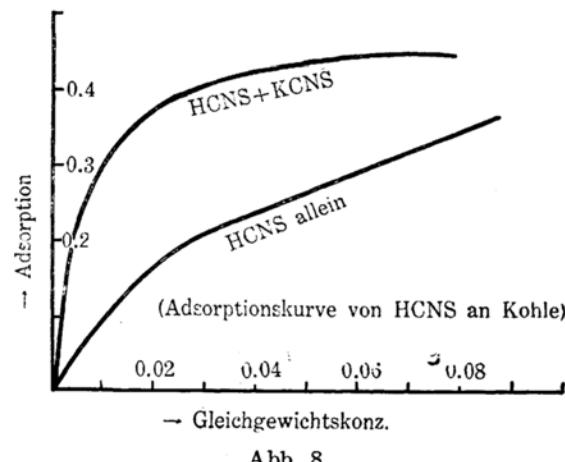


Abb. 8.

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

(12) loc. cit. „Kapillarchemie“ II, S. 122; H. Freundlich, *Z. physik. Chem.*, **73**(1910), 386.

(13) H. Buxton und P. Schaffer, *Z. physik. Chem.*, **57**(1907), 49.

(14) Morawitz, *Kolloid-Beihete*, **1**(1910), 329; loc. cit. „Kapillarchemie“ I, S. 323.

(15) loc. cit. „Kapillarchemie“, II, S. 130.

(16) C. Carr und H. Freundlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**(1941), 693.

kleines Koagulationswertes von AgNO_3 an HgS-Sol gezählt werden, obwohl sie für alle Sulfid-Solen allgemein sind.

Die obengeschilderten Tatsachen ergeben nur noch die sekundäre, mittelbare Überzeugung über die Spezifität. Aber hier möchten wir als einen unmittelbaren Grundzug die Tatsache hervorheben, dass die Löslichkeit von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ im Vergleich mit verwandten Verbindungen sehr klein ist; namentlich die Löslichkeit von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ bzw. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ in Wasser wurde gefunden über 50 g in 100 g Lösung⁽¹⁷⁾, dahingegen $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ sich kaum 1 g unter gleicher Bedingung löst⁽¹⁸⁾. Somithin lässt sich die grosse Affinität zwischen Hg und NO_3^- verstehen. Nun stellen wir uns einmal vor, dass AgNO_3 zum HgS-Sol hinzugefügt wird. Weil das Sol negativ-geladen ist, werden kolloidchemisch Ag-Ionen als koagulierende Ionen adsorbiert und NO_3^- -Ionen in diffuser Schicht oder in Lösung zurückbleiben. In diesem Fall könnte man nach obenerwähntem Löslichkeitsverhalten die Tendenz erwarten, dass Ag-Ion mit Hg chemisch sich bindet. Obwohl aus dem Ladungssinne NO_3^- -Ionen zum negativ-geladenen HgS-Teilchen stabilisierend wirken sollen, könnte ihre Affinität zu Hg des HgS-Teilchens die Komprimierung diffuser Schichten und irgendeinen anderen Einfluss auf die dielektrische Natur derselben verursachen, was sicher auf die Kolloidteilchen koagulierend wirken würde.

Jedenfalls können wir nur schliessen, dass obengenannte mannigfaltige Möglichkeiten der Bedingungen ganz zufällig bei der Kombination "HgS-Sol und AgNO_3 " übereingestimmt haben, so dass die unregelmässige Reihe hervorgerufen wurde. Die Schwierigkeit, die unregelmässige Reihe verschiedener Arten in eine einfache allgemeine Regel zusammenfassen liegt somit darin, dass die Erscheinung der Koagulation viel komplizierter sein mag, als dass man sie immer nur mit dem einfachen Problem der Ladungsneutralisation, des Zusammenstosses usw. behandeln kann.

Zusammenfassung.

(1) Der Mechanismus und die Spezifität der unregelmässigen Reihe von HgS-Sol durch AgNO_3 kam zur Diskussion.

(2) Als einzige Eigentümlichkeit der unregelmässigen Reihen verschiedener Arten wurde gefunden, dass sie einen sehr kleinen 1-Koagulationswert ergeben.

(3) Die hochwertigen Ionen, die gewöhnlich einen sehr kleinen Koagulationswert ergeben, verursachen manchmal die unregelmässige Reihe, aber nicht immer.

(4) Die 1-Koagulation bei der unregelmässigen Reihe muss ausserdem unter solcher Bedingung stattfinden, dass sie leicht zum 2-stabilen Gebiet überführt werden kann mit zunehmender Elektrolytkonzentration.

(5) Solche Bedingung könnte man z.B. vorbilden bei der Koagulation ohne Zusammenballen der Teilchen.

(17) Seidell, "Solubilities of inorganic and organic Compounds," New York, (1919).

(18) Unveröffentlichter Versuch von uns.

(6) Die Spezifität der unregelmässigen Reihe von HgS-Sol mit AgNO₃ wurde zur kleinen Löslichkeit von Hg(NO₃)₂ zurückgeführt.

(7) Es wurde darauf aufmerksam gemacht, dass die Erscheinung der Koagulation viel komplizierter zu sein scheint, als dass man sie immer nur als einfaches Problem der Ladungsneutralisation, des Zusammenstosses usw. behandeln kann.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka
und Siomi Institut für Physikalische und
Chemische Forschung.*
