

Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloid-erscheinungen. IX Mitteilung : Über die Peptisation hoch-gereinigten HgS-Niederschlags durch Ultraschall.

Von Naoyasu SATA und Haruhiko OKUYAMA.

(Eingegangen am 28. Juni 1943.)

(1) *Einleitung:* Im vorhergehenden Experiment haben wir gezeigt, dass die Peptisationserscheinung von aus $HgCl_2$ -Lösung mit H_2S gefälltem HgS nicht nur von dem sogenannten Peptisator oder Stabilisator (in diesem Fall das H_2S) abhängig ist, sondern dass auch Spuren von dritten Substanzen dazu eine wichtige Rolle spielen⁽¹⁾. Diese Substanzen können einmal Verunreinigungen, welche während der Experimente zufällig hineingekommen sind, ein andersmal die unvermeidliche Beimengung von Nebenprodukten, die während der Kolloidsynthese entstanden sind, sein. In unserem Fall sind nach H_2S -Durchleiten als Reaktionsprodukt außer HgS-Niederschlag, HCl und überschüssiges H_2S zu zählen. Da das gasförmige H_2S viel leichter als HCl auszutreiben ist, haben wir das Unterscheidungsmerkmal bei der Reinigung des HgS-Niederschlags mit Cl-Konzentration antizipat angenommen. So konnten wir durch die vergleichenden Untersuchungen der Cl-Konzentration und Peptisierbarkeit feststellen, dass der HgS-Niederschlag, durch die Reinigung durch Kochen und Dekantieren zuerst mit H_2S -Durchleiten nicht peptisierbar und endlich mit einfacherem Ultraschall-Beschallen zu beständigem System auch nicht mehr peptisierbar wird. Aber es hat sich geklärt, dass die Suspension dieses hochgereinigten HgS durch Mitwirkung von Ultraschall und dritten Substanzen (der sogenannte Stabilisator oder Peptisator und sogar die gewöhnlich der Beständigkeit schädlich gedachten Nebenprodukte oder Beimengungen) wieder beständig peptisieren lässt.

Die vergleichende Untersuchung dieser Ultraschall-Peptisation und gewöhnliche Peptisationserscheinungen ist nicht nur zum Studium kolloid-wissenschaftlicher Wirkung von Ultraschall nötig, sondern es handelt sich auch um die Erklärung des Mechanismus der Stabilisierung und Koagulation disperser Systeme.

(2) *Mikro- und ultramikroskopische Untersuchung Ultraschall-beschallter HgS-Suspension.* Wie schon erwähnt, wird der HgS-Niederschlag nach der Reinigung durch Kochen und Dekantieren im Quarzgefäß von mehr als 50–60 Tagen, weder durch H_2S noch durch Ultraschall beständig peptisierbar⁽¹⁾. Beim Absetzungsvorgang nach beiden Behandlungen sieht man aber doch einen bemerkenswerten Unterschied. Und zwar setzt sich die H_2S -geleitete Suspension sofort ab und die Flüssigkeit wird ganz klar. Der HgS-Niederschlag lässt dadurch keine Änderung merken : er

(1) N. SATA und Y. NIWASE, *Kolloid-Z.* **81** (1937), 294.

ist wie vorher flockig grob. Dagegen verhält sich die Ultraschall-beschallte Suspension vollkommen anders. Sie ist gleich nach dem Beschallen vollkommen undurchsichtig und sieht sehr beständig aus, aber nach einigen Stunden setzt sie sich von oben langsam ganz klar ab. Dass der Vorgang in Abhängigkeit variierender Niederschlag-Menge der Bodenkörperregel folgt und wie ein System aus voneinander chemisch indifferenten Substanzen, wie es z.B. bei wässriger Suspension von Quarzpulver der Fall ist, verhält, haben wir auch hingewiesen. Um nun den Vorgang genauer zu erfassen, haben wir zuerst die mikro- und ultramikroskopische Untersuchungen an Ultraschall-beschallte Suspension ausgeführt.

Abb. 1.

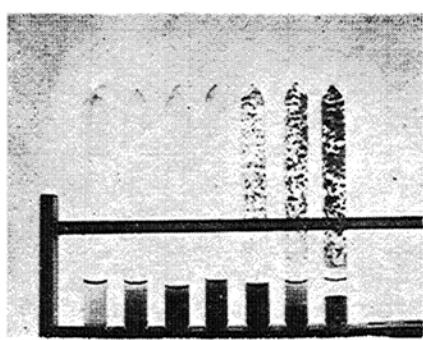


Abb. 5. [mittlere Bodenkörpermengen.
Maximum-Dispersion.
gleich nach Beschallung.]

→ Abb. 2. (grosse Bodenkörpermenge.
Minimum-Dispersion.)



↓
Abb. 3. (gleich nach Beschallung.)

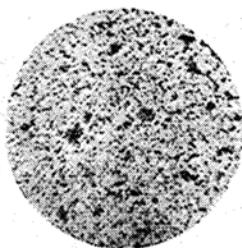


Abb. 6. (1 Tag nach Beschallung.)

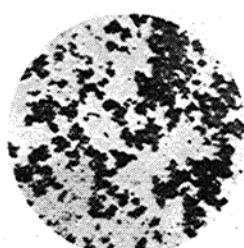
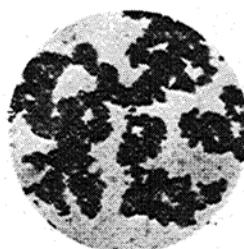
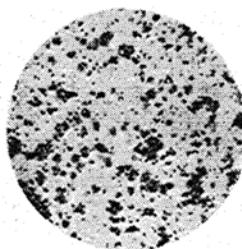


Abb. 4. (1 Tag nach Beschallung.)



Mikrophotographische Ausstattung [Objektiv, Leitz, 6 : Okular, Leitz, 15× :
Kamera, Leitz, Makam : Vergrößerung 675.]

Da die Dispersion (oder Koagulation) kolloider Systeme von der Bodenkörpermengen abhängig ist, wurde die mikro- und ultramikroskopische Untersuchung mit besonderer Rücksicht der Bodenkörperregel durchgeführt⁽²⁾. Abb. 1 ergibt die Ultraschall-Dispergierung in Abhängigkeit der Bodenkörpermengen (Bodenkörperregel), Abb. 2–6 sind die mikroskopischen Bilder bei dem Dispersionsmaximum (mittlere Bodenkörpermengen) und Dispersionsminimum (große und kleine Bodenkörpermengen). Man sieht, dass bei grosser Bodenkörpermengen die Suspension nach 1 Tag schon fast vollkommen grobe Flocken koaguliert.

Dahingegen mit der Suspension einer mittleren Niederschlag-Menge der Grad der Koagulation ein viel geringerer ist, was sich aus der Bodenkörperregel erwarten liess. Es ist besonders bemerkenswert, dass trotzdem die beiden Suspensionen, die der Abb. 3 und 5 entsprechen, 1-Tag nach dem Beschallen, in Reagenzgläsern anscheinend ganz gleicherweise klar abgesetzt sind, die Mikrostrukturen ihrer Sedimente jedoch wie Abb. 4 und 6 zeigen, ein vollkommen anders Bild ergeben. Daraus kann man schliessen, dass bei dem Dispersionsmaximum, sich die merkliche Menge der Teilchen jedes einzeln separat absetzt, ohne sich zu groben Flocken zu aggregieren. Mit anderen Worten, obwohl die Teilchen genügend feinverteilt sind, so können sie doch ohne Stabilisator nicht beständig bleiben. Eine Stütze über die Vermutung einer speziellen Koagulationsmodelle liegt vor, welche von N. Sata vorgeschlagen wurde zur Erklärung der unregelmässigen Koagulationsreihe von HgS-Sol⁽³⁾.

(3) *Der Zusammenhang zwischen der Wirkung von Ultraschall und H₂S-Wasser.* Die mikroskopische Untersuchung an Ultraschall-beschallte Suspension hat gezeigt, dass in diesem Fall die Koagulation schon gleich nach dem Beschallen (Dispersion) eintritt.

Daraus ersieht man, dass an hochgereinigter HgS-Suspension, der Ultraschall nur eine spontane Dispersion oder Zerteilung, aber keine kolloide Peptisation, d.h. Stabilisierung begleitete Dispersion, verursachen kann. Das könnte wohl infolge Mangels der stabilisierenden Substanzen, welche durch langwieriges Kochen und Dekantieren vollkommen ausgewaschen worden sind, darauf zurückgeführt werden so dass durch Beschallung einmal entstandene hoch disperse Teilchen unstabilisiert sofort koaguliert wurden.

Wie erwähnt, wird wenn die stabilisierende Substanz, wie z.B. H₂S dabei vorhanden wäre, dispergierter HgS in gleicher Zeit stabilisiert und man erhält beständiges HgS-Sol⁽¹⁾. Die Beeinflussung des Hinzufügens stabilisierender Substanzen über die Ultraschallwirkung wurde demnächst untersucht.

Für diesen Zweck haben wir zuerst die hochgereinigte Suspension mit Ultraschall dispergiert, fügten H₂S-Wasser zu und verglichen die zeitliche Änderung der peptisierten Menge (Peptisierbarkeit), indem man 8 ccm beschallte Suspension nach dem Stehenlassen einer bestimmten Zeit 2 ccm H₂S gesättigtes Wasser zugesetzt, 2 Minuten stark mit der Hand geschüttelt

(2) N. Sata und S. Watanabe, *Kolloid-Z.*, **73**(1935), 50; A. von Buzagh, „Kolloidik“ S. 255, (Dresden und Leipzig, 1936).

(3) N. Sata und S. Itô, dieses Bulletin, **18**(1943), 134.

und die Sol-Konzentration nach 1-stündigem Stehenlassen kolorimetrisch verglichen hat. Das Resultat ist auf Abb. 7 übertragen.

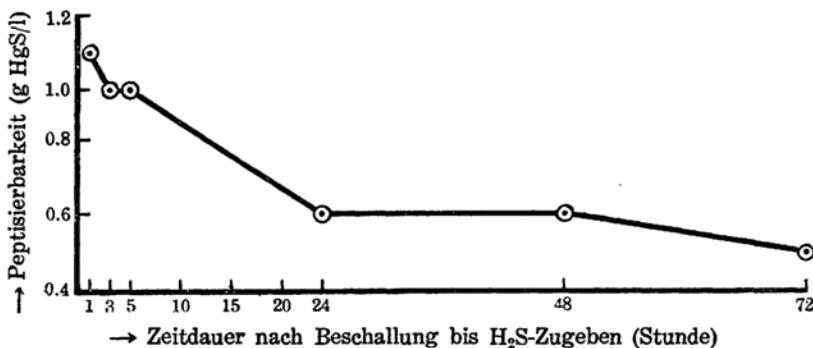


Abb. 7.

Daraus sieht man, dass die Sol-Konzentration d.h. die Peptisierbarkeit innerhalb eines Tages schnell abnimmt und danach fast konstant bleibt. Wir möchten daran erinnern, dass das beschallte System nach einigen Stunden im Reagenzglas sich schon ganz klar absetzt, trotzdem mikroskopisch kein grosser Unterschied wie gleich nach dem Beschallen zu erkennen ist. Dann könnte man schliessen, dass in abgesetztem Bodenkörper dispergierte Teilchen einige Tage noch voneinander unabhängig separat oder wenigstens in sehr lockerem Koagulum-Zustand verbleiben, welche durch einfaches Handschütteln sich wieder dispergieren lassen, die

in diesem Fall im System zugesetztes stabilisierend wirkendes H_2S zur Peptisation überführt worden sind. Aus der Tatsache, dass die Konzentration jedenfalls ziemlich klein ist (ca 1–1.2 g/l), im Vergleich mit mässig gereinigtem, H_2S -Durchleiten peptisiertem Sol nach Winssinger (5–80 g/l⁽⁴⁾), lässt sich konstatieren, dass durch Ultraschall dispergierte Teilchen, doch grösstenteils in verhältnismässig kurzer Zeit sich koagulieren, weil hier der Stabilisator (H_2S) nach der Beschallung zugefügt worden war. Wie sich die Peptisierbarkeit mit zunehmender H_2S -Menge verhält, wird durch folgende Abb. 8 gezeigt. Der Versuch ist so ausgeführt, dass man zu einer bestimmten Menge

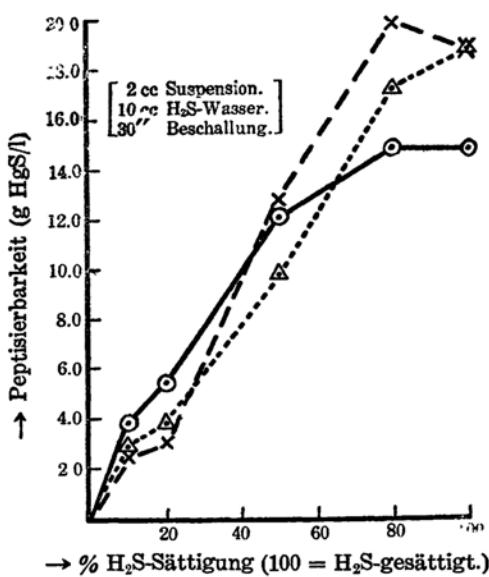


Abb. 8.

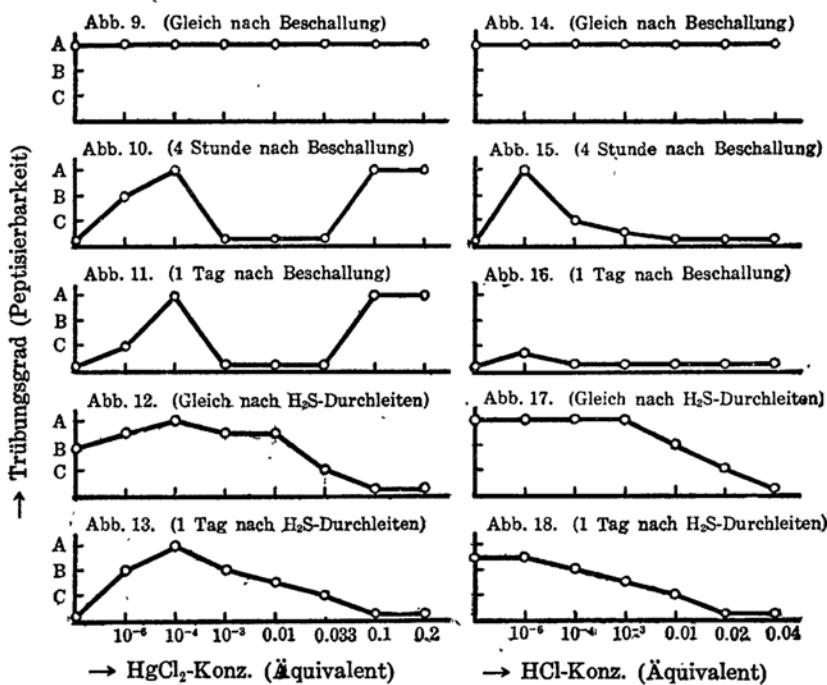
(4) H. Freundlich und K. Schucht, *Z. physikal. Chem.*, **85** (1913), 641.

HgS-Suspension, 10 ccm H₂S-Wasser variierender Konzentrationen hinzufügt, Ultraschall beschallt (30'') und die peptisierte Menge nach 1 stündigem Stehenlassen bestimmt. H₂S-Konzentration wurde durch Mischen H₂S-gesättigten Wassers und destillierten Wassers reguliert.

Die Sol-Konzentration erreicht ihren Sättigungswert bei 80% H₂S-Wasser aufwärts. Da in diesem Fall der Ultraschall im Vorhandensein stabilisierendes H₂S beschallt wurde, so war die Peptisierbarkeit viel grösser als im vorhergehenden Fall (Abb. 7), wo H₂S nach der Ultraschallbeschallung zugegeben war.

(4) *Der Einfluss anderer Beimengungen.* Wie erwähnt besteht die mögliche Beimengung in unserem Fall, ausser H₂S noch von HCl und HgCl₂. Stöchiometrisch soll nach genügendem H₂S-Durchleiten kein HgCl₂ mehr übrig bleiben. Aber kolloidchemisch ist es sehr wahrscheinlich, dass eine kleine Menge HgCl₂ durch Adsorption und andere Ursache im System noch vorhanden sein kann. Der Einfluss dieser Substanzen auf die Ultraschall-Peptisierbarkeit wurde dann untersucht.

Zu einer Serie HgS-Suspensionen bestimmter Konzentrationen, welche mit variierender Menge HgCl₂ bzw. HCl zugefügt sind, beschallt man zuerst nur den Ultraschall (ohne H₂S) und beobachtet das Peptisationsverhalten. Danach, zur Kontrolle, in den gleichen Proben H₂S durchgeleitet und den Effekt verglichen. Die Ergebnisse sind in folgenden Abb. 9-18 zusammengestellt.



Trübunggrad { A : Undurchsichtig.
B : Stark getrübt.
C : Halbdurchsichtig.

Allerdings muss beachtet werden, dass der HgS -Niederschlag ohne H_2S , mit $HgCl_2$ bzw. HCl als Stabilisator beständig peptisieren kann, unter Anwendung von Ultraschall.

Man sieht, dass die Ultraschall-Peptisation im Vorhandensein fremder Substanzen ein reichlich kompliziertes Bild darstellt. Das $HgCl_2$ zeigt eine Art der Peptisationskurve der unregelmässigen Reihe. Aber das Aussehen des Systems beim ersten bzw. zweiten beständigen Gebiet ist etwas anders. Die Sole im ersten beständigen Gebiete, welche mit kleiner Menge $HgCl_2$ stabilisiert worden sind, sehen wie gewöhnlich bräunlich schwarz aus.

Hingegen die Sole, welche zum zweiten beständigem Gebiet gehören und eine grössere Menge $HgCl_2$ enthalten, zeigen ganz andere Farbtöne. Und zwar sind sie viel mehr gräulich als bräunlich, welche an eine andere Art disperter Phase erinnern lässt.

Wenn man daran denkt, dass sich die Farbtöne des HgS beim Niederschlägen aus $HgCl_2$ -Lösung mit H_2S , weiss \rightarrow gelb \rightarrow braun \rightarrow gräulich braun \rightarrow schwarz ändern, was das Vorhandensein $HgS(HgCl_2)_n$, zwar in verschiedener Dispersität erklärt⁽⁵⁾, so könnte man obengenannten gräulichen Farbton dadurch verstehen, dass das HgS mit $HgCl_2$ unter Wirkung von Ultraschall einige Verbindungen ergeben hätte, welche den gräulichen Farbton verursacht hat. Um die Ultraschall-Wirkung mit dem des H_2S zu vergleichen, haben wir dieselben Probe nachher mit H_2S durchgeleitet, wodurch wieder ein interessantes Verhalten bemerkt wurde. Wie aus Abb. 12 und 13 zu ersehen ist, zeigt die Peptisationskurve nur einen Stabilisierungsmaximum bei mittleren $HgCl_2$ -Konzentrationen. Namentlich hier fehlt das zweite Peptisationsmaximum, welches bei Ultraschall-Peptisation zu erkennen war (Abb. 10 und 11). Das lässt sich leicht vom chemischen Standpunkt aus verstehen, dass das $HgCl_2$ mit H_2S reagiert, einerseits das HgS niederschlägt und andererseits die als Nebenprodukt ausgeschiedene HCl auf das ganze System koagulierend wirkte.

HCl verhält sich einfacher. Sie wirkt stabilisierend in der Nähe 10^{-6} Äquiv. wie Abb. 15 zeigt. Aber die stabilisierende Wirkung ist hier viel schwächer als $HgCl_2$ und zwar setzten sich die Proben aller HCl -Konzentrationen fast vollkommen, einem Tage nach dem Beschallen (Dispergieren) ab. Es lässt die Vermutung aufkommen, dass die H -Ionen der Beständigkeit sehr schädlich sind. Die Mitwirkung von H_2S erklärt sich hier auch stark stabilisierend. Nach H_2S -Durchleiten ist die Peptisationskurve (Abb. 17) fast gleich wie $HgCl_2$ als Zusatzstoff (Abb. 12). Hierbei sei bemerkt, dass HCl und H_2S gewöhnlich chemisch nicht reaktionsfähig sind, was aus einem ganz anderen Umstand beim vorhergehenden $HgCl_2$ und H_2S der Fall war.

(5) *Schlussbemerkung.* Wir möchten zuerst besonders auf die eigentümliche Wirkung des Ultraschalls aufmerksam machen. Das hochgereinigte HgS , lässt sich weder durch H_2S noch durch mechanisches Schütteln oder durch beides, keinesfalls beständig peptisieren. Es lässt sich nur unter Mitwirkung von Ultraschall beständig peptisieren. Andererseits wird mit der Wirkung des Ultraschalls allein, der HgS -Niederschlag

(5) N. I. Morozoff, *Kolloid-Z.*, **36** (1925), 21; N. Sata, dieses Bulletin, **12** (1937), 536.

auch niemals beständig peptisiert, obwohl die Dispersität gleich nach der Beschallung genügend hoch ist.

Um das System beständig zu halten, muss die Ultraschallbeschallung unter Vorhandensein dritter stabilisierend-wirkender Substanzen, wie H_2S , $HgCl_2$ oder HCl ausgeführt werden.

Im Vergleich mit den Resultaten mikroskopischer Untersuchungen könnte man schliessen, dass man zum Überlegen des Peptisationsmechanismus zwei Stufen, nämlich die Dispersionsstufe und Stabilisierungsstufe voneinander unterscheiden muss. Diese beiden Erscheinungen voneinander separat zu beobachten, ist nicht immer möglich, ja, sogar fast immer unmöglich. Denn zum praktischen Zweck kommt nur stabiles System in Frage, während unstabiles System, obwohl es manchmal sehr hochdispers ist, meistens ausser Acht gelassen wird; selbstverständlich ist auch die Untersuchung desselben nicht einfach. Im obenstehenden konnten wir zeigen, dass der Ultraschall, wenigstens zur Suspension hochgereinigten HgS -Niederschlags nur dispergiert wirkt, aber nicht stabilisierend, hingegen H_2S nur stabilisierend aber nicht dispergiert. Der Ultraschall wird also nicht nur in seiner mechanischen Intensität mit sonstiger Schüttel-Einrichtung unvergleichbar enorme Zerstreuung erzwingen, sondern der Wirkungsmechanismus ist ein ganz anderer. Und zwar treten durch mechanische Zerstreuung dispergierte Teilchen, wegen Schalldruck und Dichte-Unterschied zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel usw. gegen Dispersionsmittel in eine heftige relative Bewegung ein, welche eine starke Reibung zwischen Teilchen und Dispersionsmittel hervorruft⁽⁶⁾. Man kann ohne weiteres erwarten, dass die Teilchen dadurch oberflächlich gereinigt und aktiviert werden. Dass diese aktivierte Teilchen, wenn die stabilisierenden Substanzen dabei vorhanden sind, sie aufnehmen, um sich zu stabilisieren, ist sehr leicht verständlich. Kolloidwissenschaftlich stellt diese Wirkung des Ultraschalls eine neue Methode der Kolloidsynthese dar, welche die bestimmte Menge reiner Substanz unter Anwendung bestimmter Menge geeigneter stabilisierender Substanzen beständig dispergieren vermögen. Die Wichtigkeit dieses sogenannten „definiertes Sol“ in der Kolloidwissenschaft brauchen wir nicht weiter zu betonen⁽⁷⁾.

Ein Beispiel solcher Anwendung haben wir bei der Untersuchung unregelmässiger Koagulationsreihe schon gezeigt.

Zusammenfassung.

(1) Die Peptisationserscheinung hochgereinigter HgS -Suspension durch Ultraschall wurde untersucht.

(2) Durch die mikroskopische Untersuchung machte man die Feststellung, dass der Ultraschall beschallte HgS einige Zeit nach dem Beschallen noch feindispers bleibt, obwohl die Suspension desselben sich nach einigen Stunden ganz klar absetzt.

(3) Die Beeinflussung der als Stabilisator oder Peptisator genannte

(6) L. Bergmann, „Der Ultraschall“, S. 166, Berlin (1937).

(7) Wo. Pauli, „Elektrochemie der Kolloide“, Wien (1929); H. Freundlich, „Kapillarchemie“, Bd. II, S. 89, Leipzig (1932).

Substanzen—in diesem Fall, H_2S , $HgCl_2$ und HCl —über Ultraschalleffekt wurde vergleichend untersucht.

(4) Der Ultraschall hat nur dispergierende Wirkung an hochgereinigtem HgS . Man kann keinesfalls ein beständiges System erhalten ohne Hinzufügen stabilisierender Substanzen.

(5) Es ergab sich dadurch der Hinweis, dass man bei der sogenannten Peptisationserscheinung, die Dispersions- und Stabilisierungsstufe unterscheiden muss.

(6) In diesem Fall handelt es sich bezüglich des Ultraschalls nur um die Dispersionsstufe, und H_2S hat nur mit der Stabilisierungsstufe zu tun.

(7) Diese Wirkung des Ultraschalls stellt uns eine neue Methode der Kolloidsynthese zur Verfügung, welche uns eine einfache Herstellungsmöglichkeit definiertes Sols erwarten lässt.

Diese Forschung wurde auf Kosten der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

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