Schwefeltrioxydnebel nicht in merklich verschiedenem Maße zurückhält.

3. Die Kombination: Watte + Kalilauge erwies sich in ihrer Sorptionswirkung Ammoniumchloridnebeln gegenüber unabhängig von der Durchströmungsrichtung, auch dann, wenn zur Verbesserung der Nebelsorption Kohlendioxyd beigemengt wurde.

Über die Emulgierung des Quecksilbers.

Von L. Kremnev. (Eingegangen am 20. Januar 1934.)

(Laboratorium für Kolloidchemie des Chemisch-Technologischen Instituts in Leningrad.)

Es ist seit langem bekannt, daß das Verhalten der Emulsionen von Öl in Wasser und gleichzeitig auch die Bedingungen, welche ihre Stabilität bestimmen, ganz kraß sich ändern in Abhängigkeit davon, welchen Bruchteil des Gesamtvolumens die flüssige disperse Phase einnimmt. Wenn z. B. ihr Volumen im Verhältnis zu dem des Dispersionsmittels verschwindend gering ist (z. B. Hundertstel Prozente beträgt), so kann in solchen Systemen (verdünnte Emulsionen) die Stabilität schon durch genügend hohe elektrische Ladung allein bedingt werden. Tatsächlich unterstreichen die Arbeiten von Donnan[1]), Ellis[2]), Powis[3]) und in neuester Zeit von v. d. Minne[4]) ausdrücklich den Parallelismus zwischen Stabilität und Ladung sowie den Umstand, daß Elektrolyte die Ladung in demselben Sinne beeinflussen, wie bei typischen hydrophoben Solen. Aus diesem Grunde schließen sich die verdünnten Emulsionen von Öl in Wasser den hydrophoben Solen an.

Hingegen spielt bei den konzentrierten Emulsionen die Ladung praktisch gar keine Rolle, und die Stabilität wird völlig durch die Festigkeit des Schutzfilms des Stabilisators auf der Tröpfchenoberfläche bedingt. Die Emulsionen des Quecksilbers, die eine besondere Gruppe darstellen, welche sich in die übliche Klassifikation (O/W und W/O) nicht einreihen läßt, wurden einigermaßen eingehend nur in Form von verdünnten Emulsionen untersucht. Hierher gehören die Arbeiten von Nordlund[5]) und vor allem die vor kurzem veröffentlichte ausgezeichnete Untersuchung von Bull und Söllner[6]). Die letztgenannten Forscher stellten ihre Emulsionen durch Zerstäubung von Quecksilber in Wasser bzw. in wässerigen Lösungen mit Hilfe von Ultraschallwellen her[7]). Die Konzentration der auf diese Weise erhaltenen hochdispersen Systeme (der mittlere Halbmesser betrug 0,5 bis 1,4 μ) war ca. 1 g im Liter, so daß das Volumen der dispersen Phase ungefähr 0,007—0,008 Proz. des Gesamtvolumens betrug. Nicht ohne Grund nennen die Autoren diese Systeme bald Emulsionen, bald Sole. Kataphoretische Versuche zeigten, daß die disperse Phase positive Ladung besitzt, und auch, daß diese Ladung durch Elektrolyte in der für hydrophobe Kolloide charakteristischen Weise geändert wird (Erhöhung durch mehrwertige Kationen, z. B. Th····, Umladung durch mehrwertige Anionen, z. B. durch Zitrat sowie durch Hydroxylionen u. desgl.). Wie es auch zu erwarten war, wird hier die Stabilität im Grunde genommen durch die Ladung bestimmt, so daß wir in diesem Fall mit einer Stabilisierung durch Ionen zu tun haben.

Vorliegende Arbeit bezweckt, die Bedingungen, unter welchen die Herstellung von konzentrierten Quecksilberemulsionen möglich ist, zu untersuchen und gleichzeitig die Eigenschaften derselben zu studieren. Es ist verständlich, daß solche Systeme infolge ihres geringen Dispersitätsgrades und des hohen spezifischen Gewichtes nicht im wässerigen Medium suspendierte Partikel darstellen, sondern aus Kügelchen bestehen, welche am Boden des Gefäßes liegen, aber infolge der an der Oberfläche befindlichen Schutzschicht nicht koaleszieren. Diese Emulsionen sind im Grunde genommen bis heute noch nicht untersucht worden; auch der Mechanismus des Stabilisierungsprozesses in Abhängigkeit von verschiedenen Substanzen, deren Gegenwart obigen Systemen unter gewissen Bedingungen Beständigkeit verleiht, ist noch nie ausführlich untersucht worden. Wenn man von einer Reihe Patenten und praktischen Verfahren, welche sich hauptsächlich auf die Herstellung von Quecksilbersalben in der pharmazeutischen Industrie[8]) beziehen, und von fragmentarischen Hinweisen in den Arbeiten von Rehbinder[9])

[1]) Donnan, Z. physik. Chem. **31**, 42 (1899).
[2]) Ellis, Z. physik. Chem. **78**, 321 (1911); **80**, 597 (1912).
[3]) Powis, Z. physik. Chem. **89**, 91 (1914).
[4]) Van der Minne, Diss. (Utrecht 1928).
[5]) Nordlund, Kolloid-Z. **26**, 121 (1920).
[6]) Bull und Söllner, Kolloid-Z. **60**, 263 (1932).
[7]) Zuerst von Wood und Loomis erhalten; Philos. Mag. J. Sci. (7) **4**, 417 (1927).
[8]) Lange, Technik der Emulsionen (Berlin 1929), S. 184.
[9]) Rehbinder und Wenström, J. physic. Chem. (russ). **1**, 163 (1930); Rehbinder und Serb-Serbina, ebenda **2**, 768 (1931).

und seinen Mitarbeitern absieht, so existiert keine Untersuchung, welche sich auch nur einigermaßen eingehend mit der Stabilisierung der konzentrierten Quecksilberemulsionen befaßt.

Indessen beanspruchen die Herstellungsbedingungen der letzteren, die Faktoren ihrer Stabilität und die Methoden zur Zerstörung dieser Emulsionen kein geringes Interesse, besonders wenn man nicht außer acht läßt, daß das Quecksilber geringe Viskosität (ca. 1,5 Zentipoise) und hohes spezifisches Gewicht besitzt.

Schon die ersten Vorversuche wiesen darauf hin, daß man die verschiedensten Gruppen von Stoffen auf ihre Fähigkeit, als Emulgiermittel zu wirken, untersuchen muß, und zwar von den grobdispersen Suspensionen bis zu den molekular- bzw. iondispersen Lösungen.

Experimenteller Teil.

Ich habe eine qualitative Untersuchung von ca. 100 Verbindungen auf ihre Emulgierungsfähigkeit ausgeführt. Verzeichnis und Klassifikation wird weiter unten in Tabellen mit einem kurzen Hinweis auf den Charakter der bei der Emulgierung erhaltenen Systeme angeführt.

Zur vorläufigen Orientierung teile ich alle Emulgierungsmittel nach ihrem Dispersitätsgrade in drei Gruppen ein: 1. Suspensionen, 2. kolloide Lösungen und 3. echte Lösungen.

In allen Fällen habe ich die Emulgierung mittels Schütteln des Quecksilbers mit den betreffenden Lösungen bzw. Suspensionen der chemisch reinen Substanzen (in einigen Fällen mit technischen Produkten, wie etwa Farbstoffe oder mit Naturprodukten) erzeugt.

A. Suspensionen als Emulgierungsmittel.

Die Suspensionen wurden durch Schütteln der pulverisierten Substanzen mit Wasser hergestellt. Dann wurde dem System das Quecksilber in kleinen Portionen zugefügt, wobei man abermals einige (zwei bis drei) Minuten schüttelte.

Die Resultate sind in Tabelle I wiedergegeben.

Es ist schwer, über den Mechanismus der Emulgierung und über die Stabilisierung mit Hilfe von Ton, Infusorienerde und Kaolin etwas Bestimmtes auszusagen, da die thixotropen Suspensionen aus natürlichen, ungereinigten Materialien, welche verschiedenartige organische sowie anorganische Beimengungen enthielten, hergestellt wurden. Es läßt sich aber denken, daß schon die Erstarrungsfähigkeit dieser Suspensionen selbst einen wesentlichen Faktor der Festigkeit der entstehenden Emulsionen darstellt, und zwar in dem Sinne, daß an der Oberfläche der Quecksilberkügelchen Gelatinierung

Tabelle I.

Suspension	Charakter d. erhaltenen Emulsion*)	Bemerkungen
Infusorienerde†)	×××	
Tschassow-Jar-Ton†)	×××	
Kaolin†)	×××	
$Ca(OH)_2$	———	
$Mg(OH)_2$	———	
$Ba(OH)_2$	———	
ZnO	××	grobdispers
$ZnCO_3$	××	grobdispers
Hg_2O	×××	feindispers
HgO	×××	grobdispers
HgS (Zinnober)	×××	feindispers
Hg_2Cl_2	×××	feindispers, schmutziggrau
HgJ_2	×××	feindispers
$HgBr_2$	×××	feindispers
PbO	×××	feindispers
PbO_2	×××	feindispers
Pb_3O_4	××	grobdispers
$PbSO_4$	×××	grobdispers
CuO	×××	grobdispers
Fe_2O_3	××	entmischt sich schenll
$CrCl_3$ (violett)	××	entmischt sich schnell unter Bildung von einer grünen Lösung über dem Hg
$BiONO_3$	×××	
SiO_2	××	grobdispers
Berlinerblau	———	
Schwefelblüte	———	schwarzer Niederschlag auf dem Hg
Tierkohle	×	
Al-Palmitat	×	
Cholesterin	×	
Sudan III	×	

*) ××× = feste gelatinierte Emulsion; ×× = flüssige Emulsion; × = „Schrot" (sehr grobe Emulsion; die Quecksilberkügelchen erinnern an Schrot); ——— = keine Emulgierung.

†) Thixotrope Suspensionen.

stattfindet, welche zur Bildung eines räumlichen Membrannetzes mit großer Oberflächenfestigkeit führt. Es sei noch darauf hingewiesen, daß diese Emulsionen auch thixotrope Eigenschaften besitzen. Die Quecksilberkügelchen sind also in das thixotrope Gel eingebettet.

Was die Wirkung der übrigen in Tabelle I angeführten Verbindungen anbetrifft, so glaube ich, daß der Mechanismus der Emulgierung in der Bildung von recht widerstandsfähigen Häutchen oder richtiger gesagt Krusten besteht, wie sie z. B. Talmud[10]) beschreibt. Es ist möglich, daß in einigen Fällen auch Quecksilberoxyde oder andere Salze (scheinbar Merkuroverbindungen), welche durch partielle Reduktion der suspendierten Substanzen mit variierender Oxy-

[10]) Talmud und Lubman, Kolloid-Z. **50**, 163 (1930); Talmud, Kolloid-Z. **62**, 335 (1933).

dationsstufe (z. B. PbO_2, HgO, CuO usw.) entstanden sein können. Sämtliche sowohl hydrophile wie auch hydrophobe obenerwähnten Pulvern werden von Wasser sowie von Öl besser als von Quecksilber benetzt, infolgedessen sie letzteres auch zu emulgieren vermögen.

Wie aus der Tabelle I ersichtlich, rufen einige Substanzen (Kohle usw.) die Bildung von großen Tropfen (von mir als „Schrot" bezeichnet) hervor. Die Größe der Tröpfchen beträgt bisweilen 2 mm, wobei die Emulsion ziemlich zeitbeständig ist.

B. Emulgierung mittels kolloiden Lösungen.

a) Hydratierte anorganische Kolloide.

1. $Fe(OH)_3$. Das trockene Merck'sche Präparat (Ferrum oxydatum dialysatum) wurde in Wasser unter Zerreiben in der Porzellanschale peptisiert. Nach dem Verdünnen mit H_2O bzw. K_2SO_4-Lösung enthielt das Sol 7,18 g Fe_2O_3 in 100 ccm; im Laufe der Zeit erstarrt das elektrolytfreie Sol nicht, wohl aber bei Zusatz von Elektrolyten.

Ein nicht lange währendes Schütteln des elektrolytfreien Sols mit einer geringen Menge Quecksilber dispergiert letzteres unter Bildung einer festen, gelatinierten Emulsion, welche sich am Boden des Gefäßes befindet. Hierbei erstarrt rasch der Überschuß der kolloiden Lösung über der Emulsion zu einem thixotropen Gel (Fig. 1). Wenn man aber dem System mehr Quecksilber hinzufügt, so entsteht eine kompakte gelatinierte Emulsion, welche desgleichen thixotrop ist. Weniger konzentrierte $Fe(OH)_3$-Sole (1—1,5 Proz. Fe_2O_3) führen zur Bildung von recht beständigen, aber nicht gelatinierten Emulsionen. Konzentrierte thixotrope (K_2SO_4-haltige) Sole zeigen denselben Effekt wie ebenso konzentrierte elektrolytfreie Sole. Es ist erwähnenswert, daß die Menge Quecksilber, welche durch ein bestimmtes Volumen Sol dispergiert werden kann, von der Anwesenheit von Elektrolyten im Sol nicht abhängig ist. Im vorliegenden Falle betrug der maximale Gehalt an Quecksilber ca. 250 g pro 1 ccm der kolloiden Lösung sowohl ohne Elektrolyt wie auch bei Gegenwart von verschiedenen Mengen K_2SO_4 (bis zu 60 Milliäquiv. im Liter). Der Einfluß von verschiedenen Metallen, darunter auch von Quecksilber, auf die Erstarrungszeit der thixotropen $Fe(OH)_3$-Sole wurde von Freundlich und Rawitzer[11]) und von Freundlich und Söllner[12]) untersucht.

[11]) Freundlich und Rawitzer, Kolloid-Z. **41**, 102 (1927).

[12]) Freundlich und Söllner, Kolloid-Z. **44**, 309 (1928).

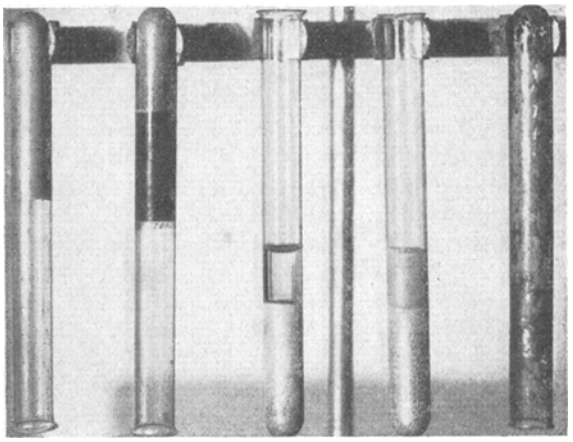

Fig. 1. Photographische Aufnahme von konzentrierten Quecksilberemulsionen, hergestellt in verschiedenen Lösungen (von links nach rechts): 1. konzentrierte $Fe(OH)_3$-Sole; 2. dasselbe mit $Fe(OH)_3$-Gelschicht; 3. flüssige feine Emulsion; 4. $Fe_2(SO_4)_3$ (koaleszierende schrotartige Emulsion); 5. Hg-Tröpfchen, an der Wand klebend.

Die letzteren sind der Meinung, daß die Abnahme der Erstarrungszeit der Lösungen in Gegenwart von Metallen von der Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration abhängt.

Meine Versuche, welche die Aufklärung des Mechanismus der Hg-Emulgierung mit Hilfe des $Fe(OH)_3$-Sols bezweckten, zeigten, daß die Abnahme der Erstarrungszeit oder, wie es bei mir der Fall war, die Erstarrung von sonst freiwillig nicht gelatinierenden Solen auf folgende Art erklärt werden kann:

Wenn man ein wenig Quecksilber mit einer $FeCl_3$-Lösung schüttelt, so bildet sich eine dunkle Emulsionspaste; qualitative Versuche zeigten die Abwesenheit von Ferriionen und die Gegenwart von Ferroionen in der überstehenden Lösung, so daß das Quecksilber in Gegenwart des Luftsauerstoffs das dreiwertige Eisen reduziert (die Reduktion geht mit äußerster Geschwindigkeit vor sich). Wenn obiges tatsächlich stattfindet, so wird das Quecksilber mit dem $FeCl_3$ in der Intermizellarflüssigkeit des Sols unbedingt eine analoge Reaktion eingehen, wodurch das Adsorptionsgleichgewicht in dem Sinne verschoben wird, daß stabilisierende Ferriionen von der Oberfläche der Kolloidteilchen teilweise verschwinden. Infolgedessen sinkt natürlich die Oberflächenladung, was zur Aggregierung der Teilchen und — in extremen Fällen — zur Gallertbildung führt. Auf ähnliche Weise kann der gleiche Effekt, welcher beim Hinzufügen von anderen Metallen ins $Fe(OH)_3$-Sol sich zeigt, erklärt werden.

Was aber die Annahme von Freundlich anbelangt, so sind wir der Meinung, daß die von ihm in den Vordergrund gestellte Erhöhung des p_H eine gewisse Rolle spielt; es unterliegt keinem Zweifel, daß das Quecksilber, wenn auch sehr wenig, doch aber in der bei der Hydrolyse von $FeCl_3$ entstehenden Säure sich auflöst[13]). (Qualitative Proben zeigten die Anwesenheit von Hg··-Ionen in der Lösung.) Dieser Faktor spielt aber meines Erachtens eine untergeordnete Rolle, wobei grundlegende Bedeutung der obenerwähnten Reduktion der Ferriionen zukommt. Außerdem ist die Erhöhung des p_H in weitgehendem Maße dadurch bedingt, daß das infolge der Reduktion entstehende $FeCl_2$ weniger hydrolysiert als das $FeCl_3$ ist; in Zusammenhang damit sind die Beobachtungen von Freundlich und Rawitzer[14]) zu erwähnen, welche fanden, daß der Einfluß von Metallen auf die thixotropen Sole von $Al(OH)_3$ bedeutend geringer ist als auf das $Fe(OH)_3$ oder überhaupt auf Sole von Metalloxyden mit verschiedenen Oxydationsstufen.

Die Stabilisierung der so entstehenden Emulsionen kann man sich durch die äußerst leicht vor sich gehende Gelatinierung der Kolloidteilchen an der Oberfläche der Quecksilberkügelchen erklären. Diese Kolloidteilchen bilden infolge der Aggregierung feste räumliche Netzwerke, welche die Kügelchen vor einer Koaleszenz schützen. Dies wird dadurch bestätigt, daß, wie bereits erwähnt, die maximale Menge Quecksilber, welche dispergiert werden kann, nicht von der Gegenwart von Elektrolyten im System, d. h. vom ursprünglichen Aggregationsgrad der Kolloidteilchen abhängig ist. Jedoch ist auch die Beteiligung von Chloriden des Hg, welche mechanisch feste Schutzhäutchen bilden (scheinbar von Hg_2Cl_2) als eines mitbestimmenden Stabilitätsfaktors nicht ausgeschlossen.

2. Berlinerblau. Es konnten keine beständigen Emulsionen erzeugt werden, vielleicht deswegen nicht, weil bei den Versuchen ein verdünntes Sol verwendet wurde.

3. Vanadinpentoxydsol. Beim Schütteln eines ca. 1,5proz. Biltz'schen Sols mit Hg tritt Koagulation ein, wonach das Quecksilber zu einer flüssigen Emulsion dispergiert wird. Es tritt dabei als eigentlicher Emulgator die aus Flocken des koagulierten Sols bestehende Suspension auf. Was die Koagulation selbst betrifft, so rührt dieselbe von Hg··-Ionen her, die sich im sauren Milieu in Gegenwart von reduzierbarer Vanadinsäure bilden. Das rotbraune Sol schlägt dabei ins schmutzig-grüne um.

b) Typische hydrophile organische Kolloide.

Die Lösungen von Albumin, Stärke, Dextrin und Natriumoleat dispergieren beträchtliche Mengen von Quecksilber und bilden recht beständige Emulsionen. Mit einer unter normalen Bedingungen erstarrenden Gelatinelösung kann eine recht feste gelatinierte Emulsion erhalten werden.

Ob die Stabilisierung in diesen Fällen nur von der Oberflächenaktivität des Emulgators abhängt (woran wir zweifeln) oder auch von anderen Eigenschaften herrührt, kann nur von einer nachträglichen allseitigen Untersuchung beantwortet werden.

c) Kolloide und semikolloide Farbstoffe.

Fünf Farbstoffe wurden zur Untersuchung verwendet: 1. Kongorot, 2. Nachtblau, 3. Benzopurpurin 4 B, 4. Benzopurpurin 10 B, 5. Chrysophenin.

Die wässerigen Lösungen der ersteren vier fördern die Entstehung von flüssigen Emulsionen von verschiedener Beständigkeit. Eine erstarrende Chyrsopheninlösung ruft die Bildung einer festen gelatinierten Emulsion hervor.

C. Emulgierung durch Schütteln mit echten Lösungen.

Es geht in Elektrolytlösungen die Zerteilung des Quecksilbers in kleine Kügelchen recht leicht und schnell vonstatten, besonders in jenen Fällen, wo die Emulgierung zur Bildung von zeitbeständigen Systemen führt.

Die mit einigen Elektrolyten ausgeführten Vorversuche ergeben keine eindeutigen Resultate. Es erwies sich daher als notwendig, eine große Anzahl von verschiedenartigen Substanzen auf ihre Fähigkeiten hin, die Quecksilberemulsionen zu stabilisieren, zu prüfen, um die Systematisierung der zu beobachtenden Erscheinungen zu ermöglichen und um den Mechanismus des Emulgierungsprozesses aufklären zu können.

Diese Untersuchungen umfaßten vier Gruppen von Verbindungen: 1. Chloride, 2. Oxydationsmittel, hauptsächlich sauerstoffhaltige, 3. Nitrate, 4. Sulfate und einige andere Substanzen, darunter auch echtgelöste Farbstoffe.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle II mit einer Charakteristik der erhaltenen dispersen Systeme und einigen anderen Hinweisen versehen, angeführt.

[13]) Freundlich und Söllner, Biochem. Z. **203**, 3 (1928), zeigten durch direkte Versuche, daß metallisches Ag sich auch in reinem Wasser löst.

[14]) Siehe Fußnote [11]).

Tabelle II.

	Charakter der entstandenen Emulsionen*)	Anmerkungen
I. Chloride.		
$SnCl_4$	×××	schwarz. Niederschlag üb. d. Emuls.
$FeCl_3$	×××	dasselbe
$FeCl_3+FeCl_2$	×××	dasselbe
$HgCl_2$	×××	grau, m. weiß. Fleck.
$CuCl_2$	×××	hochdispers, weißlicher Niederschlag
$ZnCl_2$	×	entmischt sich schnell
$CaCl_2$	——	
$MgCl_2$	——	
$BaCl_2$	——	
$MnCl_2$	——	
$CrCl_3$	——	
$AlCl_3$	——	
$ThCl_4$	——	
NaCl	——	
NH_4Cl, KCl	——	
HCl	×	entmischt sich schnell
II. Oxydationsmittel.		
K_3FeCy_6	×××	schmutziggrüner Niederschlag über der Emulsion
K_4FeCy_6	×	koalesziert schnell
$KMnO_4$	×××	entfärbt sich, schwarzer Niederschlag von MnO_2
K_2CrO_4	×××	Grünfärbung
$K_2Cr_2O_7$	×××	
H_2O_2	×××	schwarzer Niederschlag üb. d. Emuls.
KBrO	×××	dasselbe
KJO_3	×××	dasselbe
$KClO_3$	——	
$KClO_4$	——	
III. Nitrate.		
$Cd(NO_3)_2$	×	entmischt sich
$Fe(NO_3)_2$	——	
$HgNO_3$	——	
$Cu(NO_3)_2$	×	entmischt sich schnell
$Ba(NO_3)_2$	——	
$Cr(NO_3)_3$	——	
$Al(NO_3)_3$	——	
AgNO	——	
$NaNO_3$	——	
HNO_3	——	
Sulfate.		
$Fe_2(SO_4)_3$	××	
Fe_2SO_4 . $(NH_4)_2SO_4$	×	entmischt sich
$CuSO_4$	——	
$ZnSO_4$	×	entmischt sich schnell
$Al_2(SO_4)_3$	——	
Na_2SO_4	——	
H_2SO_4	——	
IV. Substanz.		
NH_4OH	——	
NaOH	——	
Na_2SO_3	——	
$Na_2S_2O_3$	——	
NH_4NO_3	——	
Valeriansäure	——	
Farbstoffe:		
Methylviolett	——	
Methylenblau	——	
Säureviolett	××	entmischt sich schnell
Alkoholische Lösung von Jod	×××	

*) ××× = feste gelatinierte Emulsion; ×× = flüssige Emulsion; × = „Schrot" (sehr grobe Emulsion; die Quecksilberkügelchen erinnern an Schrot); —— = keine Emulgierung.

Wenden wir uns nun den in Tabelle II wiedergegebenen Angaben zu.

Die mit den Chloriden erhaltenen Resultate gestatten uns, alle der Prüfung unterzogenen Verbindungen in zwei scharf voneinander getrennte Gruppen einzuteilen: a) Verbindungen, deren wässerige Lösungen das Quecksilber unter Bildung von (festen) gelatinierten Systemen emulgieren und, b) Substanzen, welche die Quecksilbertröpfchen überhaupt nicht in irgendwie bemerkbarem Maße stabilisieren. Kein einzigesmal wurde eine gewöhnliche flüssige Emulsion erhalten, mit Ausnahme jener wenigen Fälle, in welchen sich „Schrot" gebildet hat, das sich übrigens bald entmischte (Fig. 1).

I. Wir sehen, daß die, die Entstehung von gelatinierten Emulsionen fördernden Substanzen ($SnCl_4$, $FeCl_3$, $HgCl_2$, $CuCl_2$ usw.) Verbindungen sind, welche Kationen mit wechselnder Wertigkeit, und zwar auf einer hohen Oxydationsstufe, enthalten. Diesen wichtigen Umstand bringen wir in Zusammenhang mit der oben beschriebenen Wechselwirkung zwischen $FeCl_3$ und Quecksilber, wobei eine Emulsion entsteht und wo zweifellos das gebildete Kalomel (Hg_2Cl_2) als Stabilisator wirkt, indem seine Teilchen in bestimmter Weise an der Oberfläche der Quecksilberkügelchen sich anhäufen[15]). Tatsächlich entsteht infolge von Reduktion der oben erwähnten Chloride Kalomel, welches stabilisierend

[15]) Im Russischen Arzneibuch (5. Auflage, 1910) werden schwarze Quecksilberemulsionen erwähnt, welche sich bei der Einwirkung von $FeCl_3$ (unter Abscheidung von Kalomel) bilden; man bedient sich ihrer bei der Reinigung des Quecksilbers. Die Verunreinigungen bleiben wahrscheinlich am Kalomel haften.

wirkt. Dies ist besonders bemerkbar bei der Verwendung von $HgCl_2$; das in diesem Falle entstandene gelatinierte System ist von weißen Flecken bedeckt, die scheinbar vom überschüssigen Kalomel herrühren.

Dieser Schluß wird durch die Ergebnisse der Einwirkung der anderen Gruppe der Halogenverbindungen, die das Quecksilber überhaupt nicht emulgieren, bestätigt. Wenn man von der von uns entwickelten Vorstellung über die stabilisierende Wirkung des Hg_2Cl_2 ausgeht, so kann man auch kein anderes Resultat erwarten.

In der Tat sind $MgCl_2$, $BaCl_2$, $AlCl_3$ und die anderen hierher gehörenden Salze Verbindungen von Kationen mit nur einer Wertigkeitsstufe, welche unter vorliegenden Bedingungen das Quecksilber nicht oxydieren können. In diesen Fällen ist die Stabilisierung mit Hilfe von Ionen durch Erhöhung der Ladung der Quecksilbertröpfchen ausgeschlossen, da im Laufe unserer Untersuchungen keine mehr oder weniger stabilen dispersen Systeme erhalten wurden.

$ZnCl_2$, $CdCl_2$ und einige andere Chloride bilden nur bald sich entmischendes „Schrot" und führen nicht zur Entstehung von beständigen Emulsionen. Letzteres sollte stattfinden, wenn in Gegenwart von Quecksilberionen oder von dem Quecksilber verwandten Metallionen eine merkbare Stabilisierung, und zwar infolge der elektrokapillaren Verringerung der Oberflächenspannung und der Erhöhung der Ladung der Quecksilberkügelchen stattfände, wie darüber in der Literatur berichtet wurde[16]). Unseres Erachtens erklärt sich jener Umstand, daß die erwähnten Elektrolytlösungen keine regelrechte emulgierende Wirkung aufweisen, dadurch, daß $ZnCl_2$ und $CdCl_2$ Verbindungen von Kationen mit einer Wertigkeitsstufe sind, folglich durch das Quecksilber nicht reduziert werden und nicht jene Merkuroverbindungen bilden, welche als Schutzhäutchen dienen. Tatsächlich sahen wir am Beispiel der Suspensionen, daß ZnO und $ZnCO_3$ die Emulsionen stabilisieren, aber nur infolge der Entstehung einer Oberflächenmembran.

Es ist von Wichtigkeit, nochmals mit Nachdruck zu betonen, daß, wenn man eine $HgCl_2$-Lösung verwendet, so bildet sich eine gelatinierte Emulsion von grauer Farbe mit weißen Flecken von Kalomel, und dies bestätigt unsere Anschauung, daß die Emulgierung von Hg_2Cl_2-Teilchen herrührt und keineswegs auf eine Stabilisierung durch Ionen zurückgeführt werden kann.

II. Recht anschaulich sind die Resultate einer Versuchsserie, die mit anderen reduzierbaren salzartigen Verbindungen durchgeführt wurde.

Alle sauerstoffhaltigen Oxydationsmittel (mit Ausnahme von $KClO_3$ und $KClO_4$) emulgieren schnell und leicht das Quecksilber unter Bildung von gelatinierten Systemen. Die Emulgierung wird von interessanten Erscheinungen begleitet; so z. B. entfärbt sich eine Permanganatlösung, wobei über der Emulsion sich ein reichlicher Niederschlag von MnO_2 (oder eines anderen nahestehenden Oxyds) absetzt. Chromate schlagen ganz merklich ins Grüne um usw. Ebenso wie bei der Verwendung von Suspensionen erhält man dabei sehr schön gefärbte Emulsionen von ziemlich hohem Dispersitätsgrad.

Auch im vorliegenden Fall erklärt sich die Stabilisierung der Quecksilberkügelchen sehr einfach. Das Quecksilber oxydiert sich, scheinbar zu Hg_2O, welches, wie wir bei der Betrachtung der Versuche mit Suspensionen gesehen haben, Emulsionen ausgezeichnet stabilisiert, nämlich derart, daß es eine schützende Grenzflächenschicht bildet.

Als eine Bestätigung unserer Anschauung kann jene Tatsache angeführt werden, daß H_2O_2 dem Quecksilber gegenüber das gleiche Verhalten zeigt, d. h. das Quecksilber recht energisch unter Bildung von einer gelatinierten Emulsion dispergiert. Äußerst überzeugend ist auch das verschiedene Verhalten von K_3FeCy_6 und K_4FeCy_6. Die Lösung von K_3FeCy_6 (siehe Tabelle II) ruft sofortiges Auftreten einer gelatinierten Emulsion hervor, wobei K_4FeCy_6 dagegen nur zur Bildung von „Schrot" Anlaß gibt, welches sich übrigens schnell entmischt. Dies ist vollkommen verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß das Quecksilber in Gegenwart von Luftsauerstoff das K_3FeCy_6 zu K_4FeCy_6 reduziert (was durch qualitative Probe nachgewiesen wurde) und stabilisierend wirkende Oxyde bildet. Folglich ist auch hier die Entstehung von Häutchen aus schwerlöslichen Quecksilberverbindungen als grundlegende Bedingung der stabilisierenden Wirkung anzusehen, wie es auch bei den früher betrachteten Beispielen der Fall war.

III. Aus Tabelle II ist zu ersehen, daß Nitrate und Sulfate im allgemeinen keine beständigen Systeme liefern. Die Lösungen einiger Elektrolyte geben beim Schütteln mit Quecksilber „Schrot", das sich bald entmischt. Eine Lösung von $Fe_2(SO_4)_3$ stabilisiert die Quecksilberkügelchen, was auch auf Grund der oben

[16]) Rehbinder und Serb-Serbina, J. physic. Chem. (russ.) 2, 768 (1931).

entwickelten Anschauung über die Beständigkeit der beschriebenen Systeme zu erwarten war.

Es muß (im Zusammenhang mit dem oben bei der Betrachtung der Wirkung von Halogensalzen gesagten) besonders unterstrichen werden, daß weder $Cd(NO_3)_2$ noch $ZnSO_4$ zur Bildung von beständigen Emulsionen führen.

IV. Von den übrigen untersuchten Fällen verdient die Dispergierung des Quecksilbers durch eine alkoholische Jodlösung erwähnt zu werden. Dies kann durch die Bildung einer Jodverbindung des Quecksilbers erklärt werden, deren stabilisierende Wirkung keinem Zweifel unterliegt (siehe oben).

Die Zerstörung der Quecksilberemulsionen.

Wenn die Quecksilberemulsionen mit Hilfe der verschiedensten Substanzen leicht erhalten und stabilisiert werden können, so bietet auch die Zerstörung sogar von festen (gelatinierten) Systemen keine besonderen Schwierigkeiten.

Einige Emulsionen werden schnell durch Schütteln mit einer geringen oder größeren Menge von Wasser zerstört.

Eine andere Methode zur Zerstörung der Quecksilberemulsionen besteht darin, daß man Quecksilber im Überschuß (im Verhältnis zu jener Menge, die dispergiert werden kann) hinzufügt. Leichtes Schütteln führt sofortige Zerstörung des Systems herbei, und das Quecksilber sinkt zu Boden. Es kann jedoch in vielen Fällen beobachtet werden, daß nach der Entmischung des Systems die Gefäßwände noch durch eine Schicht einer beständigeren Verbindung des Quecksilbers mit dem Stabilisator bedeckt bleiben. Letzteres muß noch eingehender untersucht werden (vgl. Rehbinder, loc. cit.).

Schlußfolgerungen und Diskussion.

Zum Schluß wollen wir noch einmal auf die Angaben von Bull und Söllner[17]) zurückkommen. Die Gegenüberstellung mit den von mir erhaltenen Resultaten zeigt mit voller Klarheit, daß auch die Quecksilberemulsionen, die einen besonderen Typus darstellen[18]), bei dem im Wasser eine Flüssigkeit von höherer Polarität emulgiert wird, in zwei Gruppen geteilt werden müssen. Die erste Gruppe bilden die verdünnten Emulsionen, welche durch Ionenladungen stabilisiert werden und eigentlich hydrophobe Kolloide darstellen; zu der zweiten gehören die konzentrierten Emulsionen, bei welchen die Ladungen praktisch gar keine Rolle spielen und wo die Stabilisierung ausschließlich durch die Festigkeit des kolloiden oder aus der Suspension gebildeten Häutchens bewirkt wird. Dadurch wird eine Reihe von Verschiedenheiten zwischen den Ergebnissen der Versuche von Bull und Söllner und meinen Resultaten erklärt. So z. B. stabilisieren bei Bull und Söllner K_3FeCy_6 und K_4FeCy_6 das Quecksilber gleich gut, wogegen ich bei meinen Versuchen eine Emulgierung nur bei Gegenwart von K_3FeCy_6 beobachten konnte. Dies ist anders auch nicht möglich, wenn man in Betracht zieht, daß K_3FeCy_6 und K_4FeCy_6 die umgeladene verdünnte Emulsion schützen, indem sie die negative Ladung erhöhen[19]). Wenn aber konzentrierte Emulsionen vorliegen, so ist die Ladung nicht imstande, eine stabilisierende Wirkung auszuüben, und letztere wird nur durch ein Häutchen bedingt, welches infolge einer chemischen Reaktion zwischen Quecksilber und K_3FeCy_6 entsteht. Auf ähnliche Weise kann das verschiedene Verhalten des NH_4OH erklärt werden, welches sich als guter Stabilisator für verdünnte Emulsionen erwies, und noch andere Fälle.

Ich bin der Ansicht, daß man die Struktur eines Teilchens der verdünnten Emulsion auf folgende Art sich vorstellen kann: an der Luft ist das Quecksilber stets oxydiert, so daß die Kügelchen von einer äußerst dünnen Oxydhaut bedeckt sind. Letztere übt an und für sich keine stabilisierende Wirkung aus, da sie zu dünn ist. Jedoch ermöglicht ihre Gegenwart die Adsorption von Ionen und somit die Entstehung von Doppelschichten an der Oberfläche. Im Grunde genommen sind es dieselben Verhältnisse, welche z. B. beim kolloiden Gold anzunehmen sind[20]) (und selbstverständlich auch bei den Solen unedlerer Metalle). Bei konzentrierten Emulsionen bilden sich auch diese Häutchen und an ihnen findet ebenfalls eine Adsorption von Ionen statt. Aber weder diese äußerst dünnen Oxydhäutchen noch die Ionenladungen stabilisieren die konzentrierten Emulsionen; diese können nur in Gegenwart von festen dicken Krusten (von Kolloiden oder Suspensionen) gebildet und erhalten werden.

Zu dem hier Gesagten muß noch hinzugefügt werden, daß nach der Ansicht von Bull und

[17]) Siehe Fußnote [6]).

[18]) Richtiger wäre hier im allgemeinen, von Emulsionen flüssiger Metalle zu sprechen (außer Hg gehört noch das Gallium hierher, sowie vermutlich einige Legierungsschmelzen).

[19]) Siehe die interessanten Angaben von v. d. Willigen, Diss. (Utrecht 1927), S. 96ff., über die stabilisierende Wirkung von K_4FeCy_6 auf HgS-Sole.

[20]) v. d. Willigen, loc. cit. S. 122ff.

Söllner das bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf Quecksilber entstandene MnO_2, wie auch die bei der Oxydation des Quecksilbers entstandenen Produkte in hohem Maße die Stabilisierung ihrer Systeme begünstigen. Wir haben es in diesem Falle mit denselben Stabilisatoren zu tun wie bei meinen konzentrierten Emulsionen. An dieser Tatsache ist nichts Erstaunliches. Auch bei den verdünnten Emulsionen O/W genügt die Ladung, um das System zu stabilisieren, doch bedeutet dies keineswegs, daß Emulgatoren vom Typus der Seifen diese Systeme nicht zu stabilisieren vermögen[21]). Aber jedenfalls ist die Anwesenheit von festen Oxydhäutchen keine unerläßliche Bedingung für das Bestehen von stabilen verdünnten Quecksilberemulsionen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden ca. 100 Substanzen auf ihre emulgierende Fähigkeit für Hg geprüft. Sie teilen sich in drei Gruppen ein: a) Suspensionen, b) kolloide Lösungen und c) molekulardisperse Lösungen (letztere vorwiegend Elektrolyte.)

2. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß Suspensionen von Oxyden und einigen schwerlöslichen Salzen die Quecksilberkügelchen stabilisieren, indem sie feste Schutzhäutchen bilden. Die Emulgierung mit Hilfe von Suspensionen führt meistens zur Entstehung von gelatinierten Emulsionen.

3. Von den Kolloiden wirken emulgierend entweder typische hydrophile oder hydratierte anorganische Kolloide, letztere bei der Bedingung, daß sie in genügend konzentrierten Lösungen vorliegen. Auch hier, wie bei den Suspensionen, bilden sich feste Schutzhäutchen.

4. Von den molekulardispersen Substanzen emulgieren das Quecksilber die Chloride der höheren Oxydationsstufen (bei veränderlicher Wertigkeit), sauerstoffhaltige und sonstige Oxydationsmittel. Es wirken hier als eigentliche Emulgatoren die Suspensionen von Hg_2Cl_2 und Hg_2O, welche infolge der Oxydation des Quecksilbers entstehen.

5. Es wurde ein Vergleich zwischen den Bedingungen der Stabilisierung von verdünnten und konzentrierten Quecksilberemulsionen in Wasser durchgeführt.

* * *

Dem Leiter des Laboratoriums für Kolloidchemie des Chemisch-Technologischen Instituts, A. Rabinerson, danke ich herzlichst für wertvolle Hinweise bei der Durchführung dieser Arbeit.

[21]) Siehe z. B. bei v. d. Minne, loc. cit. S. 21 ff.

Die elektrischen Eigenschaften kolloider Lösungen, IV.

Der Unterschied zwischen den Eigenschaften von kolloiden Säurelösungen und von Säuren in echter Lösung.

Von Inanendranath Mukherjee[1]). (Eingegangen am 16. Oktober 1933.)

(Aus dem University College of Science and Technology, Calcutta.)

A. Die Leitfähigkeit kolloider Lösungen von Kieselsäure in Beziehung zu den Theorien von Debye-Hückel und Onsager.

1. Es ist gezeigt worden[2]), daß kolloide Lösungen von Kieselsäure sich in gewisser Hinsicht wie eine starke Säure zu verhalten scheinen, während sie in anderer Hinsicht auch die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzen. Rabinowitsch und Laskin[3]) und W. Pauli und Valkó[4]) fanden, daß Kieselsäuresole nur die Eigenschaft einer starken Säure besitzen. W. Pauli und Valkó stellten die Sole aus Natriumsilikat und Salzsäure her und reinigten sie durch Elektrodialyse. Die Gesamtazidität wurde mit Hilfe der konduktometrischen Titration gemessen, und die freie Azidität wurde aus der E. M. K. der Wasserstoffelektrode wie auch aus der spezifischen Leitfähigkeit berechnet. Ihre Ergebnisse sind in der Tabelle I angegeben[5]). Sie berechneten die Gesamtazidität aus der konduktometrischen Titration mit Natriumhydroxyd. Der Wert „Titer 1" wurde wie gewöhnlich aus dem Wendepunkt der Titrationskurve erhalten. Der zweite Wert wurde aus dem Minimum der Leitfähigkeit berechnet unter der Annahme, daß das Minimum der Leitfähigkeit dem

[1]) Übersetzt von H. Erbring (Leipzig).

[2]) Mukherjee, Roychoudhury, Dasgupta und Chatterjee, Indian J. Agric. Sci. **2**, 638 (1932).

[3]) Rabinowitsch und Laskin, Z. physik. Chem. **134**, 397 (1928).

[4]) W. Pauli und Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Berlin 1929), 507.

[5]) Pauli und Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Berlin 1929), 507, Tab. 183.