

4

~~218.~~

III G 4

Deutsches Lederinstitut
Freiberg / Sa.

1841

ÜBER
ANORGANISCHE COLLOIDE.

VON

DR. ALFRED LOTTERMOSER,

PRIVATDOZENT AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN DRESDEN.

Sonderausgabe

aus der

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Herausgegeben von Prof. Dr. FELIX B. AHRENS.

Band VI.

STUTT GART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1901.

*77
gr.*

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
I. Hydroxyde.	
1. Kieselsäure	2
2. Ferrihydroxyd	4
3. Aluminiumhydroxyd	8
4. Chromhydroxyd	9
5. Titan-, Zirkonium- und Thoriumhydroxyd	9
6. Wolfram- und Molybdänsäure	10
7. Zinnsäure	11
8. Manganhydrat	12
9. Die den Hydrosolen entsprechenden Organosole	13
II. Verschiedene Verbindungen.	
1. Ferrocyan kupfer, Berliner und Turnbolls Blau	14
2. Verbindungen von Metallhydroxyden mit organischen hydroxylhaltigen Körpern	15
III. Sulfide	17
IV. Elemente.	
1. Schwefel	25
2. Selen	25
3. Wolfram	26
4. Bor und Silicium	26
5. Gold	27
a) Goldpurpur des Cassius	29
b) Andere Goldpurpursorten	32
6. Platin, Palladium, Rhodium etc. (Untersuchungen des Verfassers)	33
7. Silber.	
a) Körper, welche früher für Silbersuboxyd angesehen wurden	35
b) Untersuchungen Carey Leas über colloïdales Silber . . .	38
c) Untersuchungen von Prange über colloïdales Silber . . .	41
d) Untersuchungen von E. A. Schneider über colloïdales Silber	43
e) Technisches Verfahren zur Gewinnung colloïdalen Silbers	45

	Seite
f) Untersuchungen E. von Meyers und des Verfassers über colloïdales Silber	46
g) Körper, welche früher für silbersuboxydhaltig angesehen wurden	51
h) Silberpurpur, ein Analogon des Goldpurpurs des Cassius (Untersuchung des Verfassers)	53
8. Quecksilber (Untersuchung des Verfassers)	54
9. Wismut (Untersuchung des Verfassers)	57
10. Kupfer (Untersuchung des Verfassers)	61
Bredigs Methode zur Gewinnung von Metallhydrosolen	63
Halogenverbindungen der Metalle (Untersuchung E. von Meyers und des Verfassers)	64
Anschauungen über die Natur der Colloïde (zum Teil nach Ver- suchen des Verfassers)	67
Schluss	80

Schon in der Mitte dieses Jahrhunderts wurde von verschiedenen Forschern die Beobachtung gemacht, dass Niederschläge, welche unter gewöhnlichen Bedingungen in Wasser so schwer löslich sind, dass sie unter Umständen zur gewichtsanalytischen Bestimmung benutzt werden können, unter ganz bestimmten Bedingungen ihre Unlöslichkeit verlieren und mit reinem Wasser eine eigentümliche Art von Pseudolösung bilden. Gleichzeitig entging diesen Beobachtern nicht die Thatsache, dass diese Flüssigkeiten durch manche Elektrolyte, und zwar oft minimale Mengen derselben, den scheinbar gelösten Stoff ausscheiden, und zwar bei den beobachteten Substanzen in gallertartiger Form, dass sie coaguliert werden. Schon dieser Umstand wies darauf hin, dass es sich um Lösungen im eigentlichen Sinne des Wortes, wie z. B. der Salze in Wasser nicht handeln konnte. Diese Forscher beschränkten sich aber darauf, die beobachteten Erscheinungen zu beschreiben, und gingen nicht näher der Ursache derselben nach. Da war es Graham, der durch seine klassischen Untersuchungen über die Diffusion gelöster Stoffe durch Membranen den Unterschied zwischen solchen, welche durch die Membran in reines Wasser diffundieren, und solchen, welchen diese Fähigkeit fehlt, feststellte. Zu den ersteren gehören die meisten löslichen Körper, wie Salze, Säuren und Basen, also alle Elektrolyte und auch viele Nichtelektrolyte, wie Zucker, Harnstoff u. s. w., während die letzteren, von denen Graham selbst viele durch Anwendung der Dialyse, wie er den Vorgang der

Trennung beider nannte, darstellte, hauptsächlich auf bestimmte Körperklassen beschränkt sind. Die ersteren nannte er Krystalloide, die anderen Colloide. Graham hat nun gefunden, dass jedes pseudogelöste Colloid auch eine unlösliche Form besitzt, und er hat für diese beiden Formen die Bezeichnungen Hydrosol und Hydrogel vorgeschlagen, um zu bezeichnen, dass der gelöste (sol) Körper durch Fällung mit Elektrolyten in den coagulierten, gelatineartigen (gel) Körper übergeht. In neuerer Zeit ist es aber gelungen, einige dieser Colloide aus ihren Pseudolösungen, wenn nur das richtige Fällungsmittel angewendet wird, so abzuscheiden, dass sie die Fähigkeit, mit reinem Wasser wieder eine Pseudolösung zu bilden, nicht einbüßen. Man könnte dann vielleicht von einem flüssigen und einem festen Hydrosol und von dem Hydrogel, dem unlöslichen, amorphen Körper reden. Ich bin der Ueberzeugung, dass es gelingen muss, jeden bei chemischen Reaktionen sich in amorphem Zustande bildenden Niederschlag in eine pseudolösliche Form überzuführen, so dass vielleicht gerade diese Eigenschaft als ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal zwischen amorphen und krystallinen Körpern angesehen werden kann, da die letzteren wahre Lösungen bilden und im stande sind, durch die Membran in reines Wasser zu diffundieren, während amorphe Körper nie wahre Lösungen geben. Es ist aber die Fähigkeit, colloide Pseudolösungen zu bilden, nicht dem Wasser allein eigen, sondern sie kommt, wie schon Graham gezeigt hat, auch anderen Flüssigkeiten zu, ja sogar Glasflüsse zeigen diese Eigenschaft, welche sie nicht einmal beim Erstarren derselben verlieren, und welche schon längst benutzt wird zur Gewinnung gefärbter Gläser.

I. Hydroxyde.

1. Kieselsäure.

Die zuerst als Hydrosole dargestellten Körper sind die Kieselsäure und die Hydrate der Metalle der Eisengruppe. Im Jahre 1853 fand H. Kühn eine lösliche Kieselsäure¹⁾. Er stellte dieselbe dar, indem er Wasserglaslösung, die höchstens 3% Silicium enthielt, mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,10 bis 1,13 im Ueberschusse unter Umrühren versetzte und den Ueberschuss der Säure nicht ganz vollständig durch erneuten Zusatz von Wasserglaslösung abstumpfte, indem

¹⁾ J. pr. Chem. [1] 59, 1.

er von letzterer gerade soviel zusetzte, dass noch kein Opalisieren der Flüssigkeit eintrat. Dann erwärmte er vorsichtig die Flüssigkeit bis auf höchstens 25°, wodurch sehr bald Gerinnung zu einer ganz lockeren Gallerte eintrat. Diese füllte er dann möglichst schnell, um ein Zusammenballen derselben zu verhindern, in eine Röhre, die einseitig mit einem etwas weitmaschigen baumwollenen Zeuge als Filter verschlossen war, und befreite dieselbe durch fortdauerndes Aufgiessen von reinem Wasser, ohne dass dabei der Niederschlag auch nur teilweise trocken gelegt wurde, von allen anhaftenden Salzen. Dieser so vorbereitete Niederschlag löste sich dann bis auf einen kleinen Rückstand nach 12- bis 16stündigem Kochen in reinem Wasser zu einer Pseudolösung auf. Dieselbe wurde von Kühn bis zu einem Gehalte von 6% an Kieselsäure eingekocht, ohne dass dabei das Hydrogel ausgefallen wäre. Im durchfallenden Lichte zeigt sich dieses Hydrosol vollständig klar, im auffallenden dagegen milchweiss mit gelbroter Fluorescenz. Im Vakuum über Schwefelsäure war noch eine weitere Konzentrierung des Hydrosols bis zu einem Gehalte von 10% an Kieselsäure möglich, dasselbe hatte dann eine ölige Beschaffenheit angenommen. Das Hydrosol scheidet nach Kühns Beobachtung durch Zusatz von Schwefelsäure oder durch Gefrierenlassen die Kieselsäure als Gallerte aus (geht also in das Hydrogel über), welche sich in reinem Wasser nicht wieder auflöst. Auch Graham hat im Jahre 1861 ein von ihm dargestelltes Kieselsäurehydrosol beschrieben¹⁾. Er gewann es, wie alle seine Hydrosole, durch Dialyse. Eine nicht zu konzentrierte Lösung von Wasserglas goss er in verdünnte Salzsäure ein, wobei kein Niederschlag, also wohl schon das Hydrosol der Kieselsäure gemengt mit Chlornatrium und Salzsäure entsteht. Durch Einbringen dieser Flüssigkeit in den Dialysator, ein Gefäss, welches einseitig mit einer Pergamentmembran geschlossen ist und in ein grösseres mit reinem Wasser gefülltes Gefäss eingehängt wird, so zwar, dass die Pergamentmembran die Scheidewand beider Flüssigkeiten bildet, konnte Graham dieselbe fast vollkommen, nach öfterem Erneuern des reinen Wassers, in welches die Salze diffundieren, von diesen befreien. Das so gewonnene Kieselsäurehydrosol bildet eine im durchfallenden wie auffallenden Lichte vollständig klare Flüssigkeit, welche sich durch Einkochen beträchtlich konzentrieren lässt, beim Stehen aber schon nach einigen Tagen von selbst coaguliert, also das Hydrogel ausscheidet. Sie ist aber

¹⁾ Ann. 121, 36. Philosoph. Transakt. 1861, 183.

um so beständiger, je länger sie dialysiert wird, je geringere Mengen von Elektrolyten in ihr enthalten sind. Das reine Hydrosol reagiert schwach sauer und zwar so, dass 100 g der in demselben enthaltenen Kieselsäure durch 1,85 g KOH neutralisiert werden. Graham ist der Ansicht, dass die so entstehende neutrale Flüssigkeit das Hydrosol eines kieselsauren Salzes, ein Collisilikat, wie er es bezeichnet, enthält. Dieses Hydrosol ist haltbarer als das Hydrosol der freien Säure, das letztere wird aber auch durch Zusatz geringer Mengen Salzsäure beständiger. Durch minimale Mengen von kohlsauren Salzen tritt sofort, ja sogar beim Durchleiten einiger Blasen Kohlensäure nach einiger Zeit Ausscheidung des gallertartigen Hydrogels der Kieselsäure ein, nicht dagegen durch Säuren und andere neutrale oder saure Salze, eine Eigenschaft, welche das Grahamsche Hydrosol der Kieselsäure scharf von dem Kühnschen unterscheidet, welches ja, wie schon erwähnt, durch Schwefelsäure in das Hydrogel übergeführt wird. Weitere Eigenschaften des Grahamschen Hydrosols sind, mit Leimlösung ein flockiges Gel zu geben, welches Kieselsäure und Leim enthält; auch Casein erzeugt in demselben ein Gel. Es verhält sich also dasselbe in dieser Beziehung ganz wie die Gerbsäure, welche ja auch als Colloid bekannt ist. Eine sehr interessante und dabei ausserordentlich einfache Bildungsweise des Kieselsäurehydrosols hat Grimaux¹⁾ im Jahre 1884 beschrieben. Durch Verseifung einer geringen Menge (8 g) des Kieselsäuremethylesters mit viel Wasser (200 ccm) und nachheriges Abdestillieren des entstandenen Methylalkohols entsteht ein vollkommen reines Kieselsäurehydrosol, welches dem von Graham beschriebenen vollkommen gleicht, aber eine grössere Beständigkeit als dieses besitzt. Zwar tritt auch hier nach mehreren Wochen spontane Gelbildung ein, von Kohlensäure wird dasselbe aber im Gegensatz zum Grahamschen weder in der Kälte noch in der Wärme gelatinisiert. Durch Kochsalz und Kaliumsulfat tritt in der Wärme zwar Coagulation ein, es sind aber sehr bedeutende Mengen dieser Salze erforderlich.

2. Ferrihydroxyd.

Auch das Hydrosol des Eisenoxydhydrates ist schon sehr früh bekannt geworden. Im Jahre 1855 beschrieb Péan de Saint-Gilles²⁾ ein von ihm auf folgende Weise dargestelltes Eisenoxyd-

¹⁾ Compt. rend. 98, 1434.

²⁾ J. pr. Chem. [1] 66, 137.

hydrosol: durch sehr langes Kochen einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd geht die ursprünglich braunrote Farbe desselben allmählich in eine ziegelrote über und ihr Geschmack, welcher zuerst metallisch zusammenziehend war, hat dem nach reiner Essigsäure Platz gemacht. Schon hieraus geht hervor, dass eine Spaltung des essigsauren Eisenoxydes in Essigsäure und Eisenoxydhydrat, d. h. eine Hydrolyse stattgefunden hat. Das so entstandene Hydrosol lässt sich nun durch längeres Erhitzen zum Sieden unter Ersatz des verdampfenden Wassers von der Essigsäure befreien und bildet eine im durchfallenden Lichte vollkommen klare tiefbraune Flüssigkeit, die im auffallenden Lichte eine starke braunrote opalescierende Trübung zeigt. Durch eine Spur Schwefelsäure oder eines Alkalisalzes derselben wird sofort das Hydrogel gebildet und der entstandene Niederschlag ist selbst in konzentrierten Säuren in der Kälte unlöslich. Giesst man dagegen umgekehrt das Hydrosol in Salz- oder Salpetersäure ein, so entsteht ein körniger, ziegelroter Niederschlag, welcher mit reinem Wasser wieder das Hydrosol bildet (also ein festes Hydrosol darstellt). Aber noch auf anderem Wege stellte Péan de Saint-Gilles dieses Hydrosol dar. Er fand nämlich, dass frisch gefälltes und rein ausgewaschenes Ferrihydrat nach langem Erhitzen mit Wasser in ebendiese ziegelrote Form übergeht, welche sofort bei Zusatz minimaler Mengen Essig-, Salpeter- oder Salzsäure mit Wasser ein Hydrosol bildet. Graham hat in derselben Abhandlung über das Hydrosol der Kieselsäure auch ein allerdings von dem von Péan de Saint-Gilles in vieler Hinsicht sich unterscheidendes Hydrosol des Eisenoxydhydrates beschrieben. Er gewann dasselbe durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in einer Ferrichloridlösung und Dialyse der so gewonnenen tiefbraunen Flüssigkeit, wodurch dieselbe nahezu von dem Ferrichlorid befreit wird. Das Hydrosol zeigt fast keine Chlorreaktion mehr, lässt aber oft schon auf dem Dialysator das Hydrogel spontan entstehen. Die Bildung des Gels tritt ebenso ein durch Zusatz von Säuren, Alkalien und Salzen, ausgenommen durch Salz-, Salpeter- und Essigsäure. Ja, ein geringer Zusatz von Salzsäure macht das Hydrosol sogar haltbarer, so dass spontane Bildung des Hydrogels nicht eintritt. Das gebildete Gel löst sich leicht in verdünnten Säuren auf, unterscheidet sich also auch in dieser Beziehung scharf von dem von Péan de Saint-Gilles. Graham bezeichnete deshalb dieses als Metaferrihydrat. Im Jahre 1871 veröffentlichte Krecke eine Arbeit¹⁾, in welcher er Be-

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 3, 286.

obachtungen mitteilte, dass salzsäurefreie Lösungen von Ferrichlorid, sobald dieselben nicht mehr als 1% FeCl_3 enthalten, beim Erhitzen eine Hydrolyse unter Bildung des Hydrosols des Ferrihydrates erleiden. Die Temperatur, bei welcher diese Hydrolyse eintritt, hängt von der Konzentration der Lösung ab: sehr stark verdünnte Lösungen werden im Dunkeln schon bei 20° , im Sonnenlichte bei noch niedrigerer Temperatur hydrolysiert. Die Umwandlung tritt aber nicht vollständig ein, sondern es bildet sich ein Gleichgewichtszustand, welcher von der Dauer der Erhitzung und der Höhe der Temperatur abhängt, so zwar, dass sich die Menge des gebildeten Ferrihydrosols ungefähr proportional der Höhe dieser beiden Faktoren hält. Es beruht auf dieser Beobachtung ein sehr instruktiver Versuch. Wenn man nämlich in ungefähr 1 bis 2 l siedenden Wassers tropfenweise eine säurefreie Lösung von Ferrichlorid einbringt, so bildet sich sofort eine tiefbraune Flüssigkeit, an welcher sich alle Reaktionen des Ferrihydrosols zeigen lassen. Das nach Krecke gewonnene Hydrosol wird durch Zusatz starker Säuren und deren Salze in das Hydrogel übergeführt, Essigsäure zeigt hingegen diese Wirkung nicht. Ebenso wenig wirkt ein Zusatz von geringen Mengen Chlorammonium- und Chlorkaliumlösung gelbildend, da dieselben mit dem noch nicht hydrolysierten Ferrichlorid Doppelsalze geben; erst wenn mehr von diesen Salzen, als zur Bildung der Doppelsalze erforderlich ist, angewandt werden, tritt auch hier Gelbildung ein. Auch der englische Forscher Wright¹⁾ hat bei seinen Arbeiten über Ferrihydroxyd eine merkwürdige Bildung eines Hydrosols beobachtet. Nach Uebersättigen einer Ferrichloridlösung mit Ammoniak und Verdampfen der Flüssigkeit samt Niederschlag zur Trockene zerfällt nämlich die zurückbleibende rotbraune Masse durch Wasser in ein zartes Pulver, welches zum Teile beim Versuche, es zu filtrieren, durchs Filter geht. Das Filtrat zeigt dann eine hellrote Farbe und in gewissem Lichte einen purpurnen Schein, welches Verhalten auf Bildung eines Hydrosols hinweist. Endlich hat noch E. A. Schneider im Jahre 1890 eine interessante Bildung des Ferrihydrosols beschrieben²⁾. Er beobachtete, dass auch Lösungen von Aluminiumchlorid und -nitrat im Stande sind, ein wenig frisch gefälltes und ausgewaschenes Ferrihydrat aufzunehmen, was ja schließlich in Analogie zur Löslichkeit des Ferrihydrates in Ferrichloridlösung nicht verwunderlich ist. Merkwürdig dabei ist aber, dass das

¹⁾ Journ. of the chem. Soc. 1883, 163.

²⁾ Lieb. Ann. 257, 372.

ungelöst gebliebene Ferrihydrat mit reinem Wasser ein dunkelbraunes Hydrosol gibt, nachdem die beigemenkten Salze durch Abfiltrieren und Waschen des Niederschlages mit wenig Wasser möglichst entfernt worden sind. Das Hydrosol ist im durchfallenden Lichte vollkommen klar, im auffallenden dagegen erscheint es trübe und fluoreszierend. Ein Tropfen Schwefelsäure scheidet aus demselben sofort das Hydrogel ab. Dieses Verhalten und auch das Aussehen des Hydrosols lässt gewiss den Schluss berechtigt erscheinen, dass dasselbe mit dem von Péan de Saint-Gilles dargestellten Hydrosol des Metaferrihydrates identisch ist. Für die Bildung eines Hydrosols des Ferrihydrates hat Grimaux¹⁾ 1884 ein ganz analoges Verfahren wie für die Darstellung des Kieselsäurehydrosols, nämlich die Verseifung der Alkoholverbindung (hier des Ferriäthylates) durch Wasser angegeben. Durch Einwirkung von 1,40 g Natrium gelöst in 25 ccm absolutem Alkohol zu Aethylat auf 2,25 g Ferrichlorid, ebenfalls in 25 ccm absolutem Alkohol entsteht unter Abscheidung von Chlornatrium eine tiefbraune (*rouge brun très foncé*) Flüssigkeit, eine Lösung des Ferriäthylates in Alkohol, aus der durch Verjagen des Alkohols in dem Wasserbade das Aethylat als schwarze Masse, welche in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist, erhalten werden kann. Die alkoholische Lösung desselben wird durch geringe Mengen Wasser unter Abscheidung eines dicken braunen Niederschlages zersetzt. Daher kommt es auch (und dies habe ich des öfteren bei Wiederholung dieses Versuches erfahren müssen), dass die Bildung des Ferriäthylates nur mit wasserfreiem Ferrichlorid und ebensolchem Alkohol gelingt. Wird dagegen die Ferriäthylatlösung mit einem Male in eine grosse Menge destillierten Wassers eingegossen, so resultiert das von Graham beschriebene Ferrihydroxydhydrosol. Grimaux hat die Gelatinierung desselben durch Salze und Säuren untersucht und hat die Angaben Grahams über dieses Verhalten vollkommen bestätigt gefunden. Weiter hat er dann den Einfluss der Verdünnung auf die Gelbildung sowohl durch Elektrolyte als auch durch Wärme untersucht, und hat beobachtet, dass mit steigender Verdünnung des Hydrosols die Coagulation durch Elektrolyte verzögert wird, und dass mit wachsender Verdünnung zur Erreichung der Gelbildung auch zunehmend höhere Temperatur erforderlich ist.

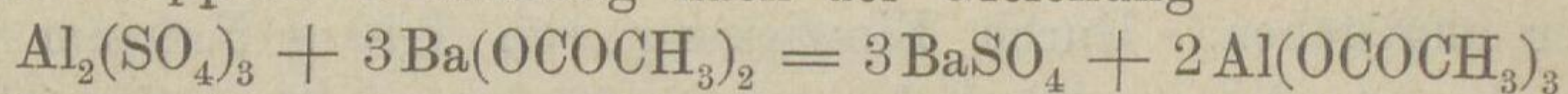
Mit Hilfe dieser von Grimaux angegebenen Methode hoffe

¹⁾ Compt. rend. 98, 105.

ich noch eine Reihe anderer Metallhydroxyde in colloidalem Zustande (die auf anderen Wegen nicht zu erhalten sind) gewinnen zu können.

3. Aluminiumhydroxyd.

Ganz ähnlichen Verhältnissen wie beim Ferrihydrat begegnen wir auch beim Aluminiumhydroxyd. Der erste, welcher ein Aluminiumoxydhydrosol darstellte, war Crum. Die Veröffentlichung seiner Beobachtungen fällt in das Jahr 1854¹⁾. Zunächst gelang es ihm, auf ziemlich umständliche Weise ein in Wasser lösliches, basisches Aluminiumacetat $\left(\text{Al}_{\text{(OCOCH}_3)_2}^{\text{OH}}\right)$ darzustellen. Zu dem Zwecke gewann er durch doppelte Umsetzung nach der Gleichung



neutrales essigsäures Aluminium, welches beim Verdunsten seiner Lösung in dünner Schicht auf Glasplatten bei 38° das 2fachsaure Aluminiumacetat gibt. Beim Erhitzen dessen stark verdünnter Lösung im geschlossenen Kolben auf dem Wasserbade tritt nach langer Zeit Hydrolyse in freie Essigsäure und das Hydrosol des Aluminiumhydrates ein, eine Reaktion, die ganz der von Péan de Saint-Gilles zur Bildung des Ferrihydrosols benutzten analog ist. Aus diesem Hydrosol kann durch Kochen unter Ersatz des verdampfenden Wassers die Essigsäure ohne Veränderung desselben verjagt werden, unter der Bedingung, dass es nicht mehr als 1 Teil Thonerde auf 400 Teile Flüssigkeit enthält. Durch Zusatz von Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, tritt Bildung des Hydrogels ein, Salz- und Salpetersäure wirken weniger energisch als z. B. Schwefelsäure. Das gebildete Gel löst sich nicht in einem Ueberschusse der Säuren auf. Auch die Salze der Schwefelsäure wirken genau wie diese Säure selbst, die Alkalisalze der übrigen Säuren, namentlich der Essigsäure hingegen, bilden nur in grossem Ueberschusse zugesetzt Niederschläge, die sich aber in reinem Wasser wieder zu einer Pseudolösung umsetzen. Es hat sich also hierbei ein festes Hydrosol gebildet. Dieses von Crum dargestellte Hydrosol der Thonerde wirkt Farbstoffen gegenüber nicht als Beizmittel. Nach dem Verfahren zur Darstellung seines Ferrihydrosols hat Graham auch ein Thonerdehydrosol gewonnen, welches in vieler Hinsicht von dem Crumschen abweicht. Es bildet sich durch Lösen frisch gefällten und gut ausgewaschenen Thonerdehydrates in Aluminiumchloridlösung

¹⁾ Lieb. Ann. 89, 168.

und Dialyse der Flüssigkeit. Auch dieses Hydrat scheidet ebenso wie das des Eisens sein Hydrogel schon auf dem Dialysator aus, ehe alles Chlor in das Wasser übergegangen ist. Es unterscheidet sich aber von dem des Eisens durch seine viel grössere Unbeständigkeit Elektrolyten gegenüber. Durch alle Säuren, Alkalien und Salze, ja selbst Ammoniak wird das Hydrogel gebildet, und sogar beim Eingiessen eines Hydrosols von einem Gehalt von 2 bis 3 % Thonerde in ein Glas, welches nicht vorher mit destilliertem Wasser ausgespült worden ist, tritt Ausscheidung des Gels ein. Diese Unbeständigkeit unterscheidet das Grahamsche Hydrosol scharf von dem Crumschen, ebenso die Eigenschaft Farbstoffen gegenüber als Beizmittel zu wirken. Das gebildete Gel löst sich in einem Ueberschusse der fällenden Säure leicht auf. Graham bezeichnet deshalb das Crumsche Hydrosol als Metathonerdehydrat, in Analogie zu seiner Bezeichnungsweise für das Ferrihydroxyd von Péan de Saint-Gilles.

4. Chromhydroxyd.

Auch das Hydrosol des Chromhydroxyds hat Graham durch Lösen reinen Chromhydroxydes in Chromchloridlösung und Dialyse der Flüssigkeit gewonnen. Er erhielt so ein tiefgrün gefärbtes Hydrosol, das sich Elektrolyten gegenüber genau wie das Thonerdehydrosol verhält, mit dem Unterschiede, dass es etwas beständiger als letzteres ist.

5. Titan-, Zirkonium- und Thoriumhydroxyd.

In einer im Jahre 1864 veröffentlichten Abhandlung¹⁾ hat Graham noch weitere colloïdale Hydrate beschrieben; so entsteht das Hydrosol der Titansäure, wenn aus seinen Salzen durch Ammoniak gefällte Titansäure in der Kälte in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung einige Tage dialysiert wird; es diffundiert dann die Salzsäure ins Wasser und das Hydrosol der Titansäure bleibt im Dialysator zurück. Jedoch ist hierbei Bedingung, dass dasselbe nur 1 % an Titansäure enthält, da anderenfalls spontane Bildung des Hydrogels eintreten würde.

Das Zirkoniumhydroxyd in den colloïdalen Zustand überzuführen, ist mir leider trotz mehrfacher Versuche bis jetzt nicht gelungen. Dasselbe ebenso wie das Titanhydroxyd, nämlich durch Hydrolyse einer verdünnten Chloridlösung zu gewinnen, ist wegen der schon viel stärker ausgeprägten basischen Eigenschaften des Zirkoniums nicht möglich.

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [4] 3, 127.

Eine auch sehr stark verdünnte Zirkoniumchloridlösung erleidet keine Hydrolyse. Ebenso wenig konnte ich durch Behandeln des frisch gefällten Hydrates mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Mengen von Salzsäure, also Anätzung desselben, eine Manipulation, die zur Darstellung mancher Colloïde gedient hat, das gewünschte Ziel erreichen.

Eine eigenartige Methode zur Darstellung des colloïdalen Thoriumhydroxydes ist von Cleve¹⁾ angegeben worden. Dieser Forscher hat durch Glühen des Thoriumoxalates reines Thoriumoxyd gewonnen. Nachdem er dieses dann auf dem Wasserbade mit konzentrierter Salz- oder Salpetersäure abgeraucht hatte, wobei äusserlich an dem Oxyde keine Veränderung wahrzunehmen ist, konnte er beobachten, dass nach dieser Behandlung das Oxyd [mit Wasser eine milchweisse Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften eines Hydrosols besass, ergab.

Auch diese Methode führt bei analoger Behandlung des aus dem Zirkoniumoxalate gewonnenen Oxydes nicht zur Gewinnung des colloïden Zirkoniumhydroxydes.

6. Wolfram- und Molybdänsäure.

In derselben Abhandlung, in der er über die Titansäure berichtete, hat Graham auch das Hydrosol der Wolframsäure beschrieben, welches sich durch eine ungemein grosse Beständigkeit auszeichnet. Es wird gewonnen durch Versetzen einer 5 %igen Natriumwolframatlösung mit der gerade hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure, um alles Natrium zu binden, und Dialyse der erhaltenen Flüssigkeit. Nach 3 Tagen sind dann sämtliche Salze diffundiert und es hinterbleibt das reine Wolframsäurehydrosol. Dasselbe wird von keiner Säure und keinem Salze in das Hydrogel übergeführt, ja es kann sogar zur Trockene verdampft und auf 200° erhitzt werden, ohne die Fähigkeit mit Wasser eine Pseudolösung zu bilden, einzubüssen. Erst beim Erhitzen desselben zur Rotglut tritt diese Umwandlung ein. Es ist daher auch Graham möglich gewesen, mit dem trockenen Hydrosol flüssige Hydrosole von sehr verschiedenem Gehalte zu gewinnen. So hat er Hydrosole von 5; 20; 50; 66,5; 79,8 % Wolframsäure dargestellt, welche die spezifischen Gewichte (19°): 1,0475; 1,2168; 1,8001; 2,396 und 3,243 besitzen. Alle diese Hydrosole geben mit

¹⁾ Jahresber. Fortschr. d. Chem. 1874, 161.

Natriumcarbonat Kohlensäureentwicklung und Bildung einer wahren Lösung des Natriumsalzes der Wolframsäure, welches sich unter Umständen krystallinisch ausscheidet.

Das entsprechende Molybdänsäurehydrosol hat Graham auf dem gleichen Wege aber durch Zersetzung des Natriumsalzes mit überschüssiger Salzsäure gewonnen. Dasselbe ist gelb gefärbt und zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Hydrosol der Wolframsäure. Ob es aber auch so beständig wie dieses ist, wird von Graham nicht erwähnt. Ich habe an dem Molybdänsäurehydrosol dieselbe Beständigkeit, wie sie das Wolframsäurehydrosol zeigt, feststellen können, z. B. wird es weder von Salzen noch Säuren in das Gel übergeführt. Endlich soll auch eine Bemerkung von Muthmann¹⁾ nicht unerwähnt bleiben, welcher beobachtete, dass Molybdändioxydhydrat, welches durch Fällen einer Lösung von Molybdäntetrachlorid mit Ammoniak erhalten worden ist, beim Dekantieren mit Wasser plötzlich in sein Hydrosol übergeht.

7. Zinnsäure.

Durch Dialyse einer durch Alkali gerade zersetzten Lösung von Zinnchlorid oder einer mit Salzsäure versetzten Lösung von zinnsaurem Natrium hat Graham endlich auch das Zinnsäurehydrosol dargestellt. Es bildet sich hierbei zunächst eine Gallerte auf dem Dialysator, welche aber mit dem Weggang der Salze sich nach und nach in das flüssige Hydrosol verwandelt. Dieses Hydrosol der Zinnsäure erleidet beim Erhitzen eine Umlagerung in das der Metazinnsäure. Beide sind ausgezeichnet durch ihre Unbeständigkeit Elektrolyten gegenüber, indem sie durch die minimalsten Mengen derselben in die Hydrogele übergeführt werden. E. A. Schneider beschreibt im Jahre 1893²⁾ eine Darstellungsmethode des Zinnsäurehydrosols, welche der von Graham angegebenen sehr ähnlich ist. Beim Eingiessen von sehr verdünnter Zinnchloridlösung in verdünntes wässriges Ammoniak entsteht wohl zunächst ein Niederschlag, welcher sich aber bei weiterem Verdünnen mit Wasser wieder löst. Durch Dialyse hat er dann dieses Zinnsäurehydrosol von den anhaftenden Elektrolyten befreit. Durch Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, wird es in das Hydrogel übergeführt, ebenso durch Salze, dagegen konzentrierte Schwefel- oder Salzsäure bilden die entsprechen-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 983.

²⁾ Zeitschr. anorg. Chem. **5**, 82.

den Salzlösungen des Zinnoxys. Endlich hat auch Zsigmondy¹⁾ im Jahre 1898 eine Beschreibung der Darstellung des Zinnsäurehydrosols gegeben. Bei öfterem Durchleiten von Luft durch eine im Liter ungefähr 0,15 g Zinn enthaltende Zinnchlorürlösung, die mit Hilfe von etwas überschüssiger Salzsäure leicht klar zu erhalten ist, entsteht in 4 bis 5 Tagen durch Oxydation und gleichzeitige Hydrolyse ein gallertartiger Niederschlag von Zinnsäure. Durch Dekantieren und Auswaschen auf dem Filter kann derselbe vollkommen von Salzen befreit werden. Der so vorbereitete Niederschlag bildet dann nach Befeuchten mit wenig Ammoniak durch reines Wasser sofort ein im auffallenden und durchfallenden Lichte vollkommen klares Hydrosol. Auch geringe Mengen Salzsäure oder Aetzalkalien haben ausser Ammoniak diese Wirkung; das letztere bietet aber den Vorteil, dass es durch längeres Erhitzen des Hydrosols zum Sieden leicht entfernt werden kann, ohne dass Gelbildung eintritt. Eine stark verdünnte Lösung von Zinnchlorid erleidet nach einiger Zeit ebenfalls Hydrolyse unter Bildung eines gallertartigen Zinnsäurehydrogels, welches ebenso, wie oben beschrieben, in das Hydrosol übergeführt werden kann. Die beiden beschriebenen Gele zeigen einige Verschiedenheiten in ihrem Verhalten; während das erste von konzentrierter Salzsäure nicht, aber beim Verdünnen auf das doppelte Volumen sofort gelöst, und durch 15%ige Kalilauge ebenfalls nicht, sondern erst beim Verdünnen Lösung bewirkt wird, wird das zweite von konzentrierter Salzsäure sowohl als auch von 15%iger Kalilauge sofort gelöst. Zsigmondy ist der Ansicht, dass es sich hier um Zwischenstufen zwischen Ortho- und Metazinnsäure handle, oder dass Gemenge beider vorlägen.

Das Hydrosol eines anderen Zinnhydrates hat E. A. Schneider erhalten durch Zufügen einer Zinnchlorürlösung zum Hydrosol der von ihm gewonnenen Zinnsäure und Dialyse der Flüssigkeit bei Luftabschluss. Es entsteht auf diese Weise ein gelbes neutrales Hydrosol, welches reduzierende Eigenschaften besitzt, mit Goldchloridlösung z. B. sofort Goldpurpur erzeugt. Schneider hält es für ein Hydrat des Zinnsesquioxys.

8. Manganhydrat.

Als Anhang zur Besprechung dieser eigentlichen Hydrate sei endlich ein Körper erwähnt, den man vielleicht auch als ein solches

¹⁾ Lieb. Ann. 301, 361.

betrachten kann. Im Jahre 1887 wurde derselbe von Spring und de Boeck in einer Arbeit¹⁾: „Sur un oxyde de manganèse soluble dans l'eau“ beschrieben. Die Verfasser machten die Beobachtung, dass ein brauner Niederschlag entsteht, wenn eine neutrale Lösung von Kaliumpermanganat mit einem Reduktionsmittel behandelt wird; derselbe zeigt keine konstante Zusammensetzung und enthält Kalium. Beim mehrmaligen Dekantieren desselben mit Wasser bildet er endlich ein dunkelbraunes Hydrosol. Dasselbe lässt sich nicht filtrieren, ohne dass die Papierfaser gelbildend wirkt, auch sämtliche Elektrolyten scheiden das Hydrogel ab. Eine Analyse des nach Verdunsten der Flüssigkeit zurückbleibenden Körpers ergab für denselben die Formel $Mn_7O_{12} + 4H_2O$.

9. Die den Hydrosolen entsprechenden Organosole.

Ehe ich nun die colloidalen Hydrate verlasse, möchte ich noch auf einige ihnen angehörende Eigenschaften eingehen, welche Graham an seinen Hydrosolen und Hydrogelen sehr eingehend studiert hat. Alle diese Colloïde können nicht bloss Wasser enthalten, d. h. sie bilden nicht nur Hydrosole und durch Elektrolyten aus diesen gefällt Hydrogele, sondern auch andere Flüssigkeiten, wie Alkohol und Glycerin, ja sogar Aether und Schwefelkohlenstoff können die Rolle des Wassers übernehmen. Besonders eingehend hat Graham diese Verhältnisse an der Kieselsäure studiert²⁾. Zur Gewinnung des Alkosols derselben, wie er ihre colloïde Lösung in Alkohol nennt, hat er zwei Wege eingeschlagen. Einmal hat er das Hydrosol der Kieselsäure, mit Alkohol gemischt, der Dialyse in absolutem Alkohol überlassen, wobei das Wasser durch die Membran in den oft erneuerten Alkohol diffundiert, oder er hat diese Mischung zur Entfernung des Wassers unter eine Glocke über geglühte Pottasche oder gebrannten Kalk gestellt. Bedingung hierbei ist allerdings, dass das angewendete Hydrosol nicht mehr als 1 % Kieselsäure enthält, da sonst Bildung des Gels eintritt. Das Alkosol ist bedeutend beständiger als das Hydrosol, es wird weder durch Salze noch durch Zufügen gepulverter unlöslicher Substanzen, wie Quarz und Tierkohle, wie dieses in das Gel verwandelt, es kann zum Sieden erhitzt und ein Teil des Alkohols kann abdestilliert werden, vorausgesetzt, dass die Konzentration

¹⁾ Bull. de la soc. chim. 48, 170.

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [4] 3, 121.

nicht zu hoch steigt, ohne dass eine Veränderung desselben eintritt. Das zugehörige Alkogel hat Graham durch Eintragen des Hydrogels der Kieselsäure in absoluten Alkohol gewonnen; es wird auf diese Weise fast alles Wasser durch Alkohol ersetzt, wie eine Analyse von Graham zeigt: 88,13 % Alkohol, 0,23 % Wasser, 11,64 % Kieselsäure. Von diesem Alkogel wird ein Teil des Alkohols so festgehalten, dass nach Abdestillieren der Hauptmenge desselben der letzte Rest verkohlt. Eine colloïdale Lösung der Kieselsäure in Glycerin hat Graham durch Eintragen des Hydrogels in Glycerin erhalten, nachdem das Wasser abdestilliert worden war. Ein Teil des Hydrogels löst sich nämlich zu dem Glycerosol auf, während auch in dem ungelöst bleibenden Rest das Wasser durch Glycerin ersetzt wird und sich ein Glycerogel bildet. Eine Analyse des letzteren ergab 87,44 % Glycerin, 3,78 % Wasser und 8,95 % Kieselsäure. Ja sogar durch konzentrierte Schwefelsäure hat Graham in dem Gel der Kieselsäure das Wasser ersetzen können, und zwar durch Eintragen des Hydrogels erst in verdünnte bis schliesslich in höchst konzentrierte Schwefelsäure. Er hat so ein Sulfogel gewonnen. Alle diese Gele bilden durch Eintragen in Wasser das ursprüngliche Hydrogel zurück. Aus dem Alkogel endlich hat er durch Einbringen desselben in Aether oder Schwefelkohlenstoff den Alkohol durch diese Flüssigkeiten ersetzt und so eine Aussicht auf immer neue Gele eröffnet, vorausgesetzt nur, dass die neue Flüssigkeit sich mit der ursprünglich im Gel enthaltenen mischt. Ebenso wie durch äusserst geringe Mengen eines Elektrolyten aus den Hydrosolen die Hydrogele gebildet werden, sind die letzteren auch im stande, wieder in die Hydrosole überzugehen. So peptisiert, wie Graham diesen Vorgang bezeichnet, eine sehr geringe Menge Alkali (1 Teil NaOH in 10000 Teilen Wasser) sehr viel Kieselsäurehydrogel (200 Teile) beim Erhitzen auf 100° in 60 Minuten. Zinnsäure wird ebenfalls durch Alkali, aber schon in der Kälte peptisiert; und Zsigmondy hat sein Verfahren, das Hydrosol der Zinnsäure zu gewinnen, geradezu auf dieses Verhalten gegründet. Andere Hydrogele dagegen lassen sich durch Zusatz einer äusserst geringen Menge von Salzsäure peptisieren, wie das Aluminium-, Eisenhydroxyd und die Titansäure.

II. Verschiedene Verbindungen.

1. Ferrocyanokupfer, Berliner und Turnbells Blau.

Von Graham sind nun ausser den bisher beschriebenen Hydraten noch einige andere Hydrosole durch Anwendung der Dialyse dargestellt

worden. Frisch gefälltes und rein ausgewaschenes Ferrocyanokupfer wird durch etwa ein Viertel seines Gewichtes neutralen oxalsauren Ammons gelöst. Durch Dialyse lässt sich das letztere fast vollständig entfernen und es hinterbleibt das Hydrosol des Ferrocyanokupfers, eine dunkle, rötlichbraune Flüssigkeit, welche im durchfallenden Lichte vollkommen klar ist, während im auffallenden ähnlich, wie bei dem Hydrosol des Ferrihydrates von Péan de Saint-Gilles, eine Trübung zu bemerken ist. Aus diesem Hydrosol wird durch alle Elektrolyten das Hydrogel gefällt, nur Essigsäure und oxalsaures Ammon üben diese Wirkung nicht aus.

Auf ganz analoge Weise gelang es Graham, Berliner Blau, gewonnen durch Mischen von Lösungen von Ferrichlorid und Ferrocyanokalium, in das Hydrosol durch Auflösen des voluminösen Niederschlages (Hydrogels) in Oxalsäure oder saurem oder neutralem oxalsaurem Kalium und Dialyse der Lösung überzuführen. Auch dieses Hydrosol wird durch Elektrolyte in das Hydrogel umgewandelt; nur sind hierzu von den Alkalisalzen bedeutend grössere Mengen als von anderen Elektrolyten, z. B. Säuren, erforderlich.

Auch vom Turnbullsblau hat Graham nach Lösen des durch Mischen von Lösungen von Ferrosulfat und Ferricyanokalium erhaltenen Niederschlages in Oxalsäure oder 2fach saurem oxalsaurem Kalium durch Dialyse dieser Lösung das Hydrosol gewinnen können.

2. Verbindungen von Metallhydroxyden mit organischen hydroxylhaltigen Körpern.

Endlich hat Graham noch drei merkwürdige Verbindungen von Zucker mit Metallhydroxyden als Hydrosole dargestellt. Bekanntlich entstehen in gemischten Lösungen von Kupferchlorid, Ferrichlorid oder Uranchlorid und Zucker durch Kaliumhydroxyd keine Niederschläge, sondern es bilden sich blaue, braune, oder orangegelbe Flüssigkeiten. Durch Dialyse derselben geht nun Kaliumchlorid und Alkali in das Wasser über und auf dem Dialysator bleiben gefärbte Hydrosole zurück, welche Verbindungen von Zucker mit den entsprechenden Metallhydroxyden enthalten. Wie die meisten Hydrosole werden auch sie durch Elektrolyten in die Hydrogele übergeführt, sind aber für sich sehr beständig.

Andere, mit Hilfe von hydroxylhaltigen organischen Verbindungen in alkalische Lösung gebrachte Metallhydroxyde hat Grimaux¹⁾ als

¹⁾ Compt. rend. 98, 1485.

Colloïde erkannt. So hat er Ferrichloridlösung durch Zufügen von Glycerin, Mannit oder Erythrit mit Natron-, Kalilauge oder Ammoniak versetzen können, ohne dass sich ein Niederschlag gebildet hätte. Gelbfärbung tritt vielmehr erst durch Zufügen von Salzen in konzentrierter Lösung ein, bei starkem Verdünnen mit Wasser, d. h. Verringern der Menge des Glycerins im Vergleich zur Menge der Lösung, oder durch Erhitzen der Lösung. Dass das in der Flüssigkeit enthaltene Colloïd aus einer Verbindung von Glycerin, Ferrihydrat und Alkalihydrat besteht, hat die Dialyse gezeigt. Grimaux setzte dieselbe solange fort, bis das den Dialysator umgebende Wasser keine Spur Alkali mehr enthielt; trotzdem reagierte die innen enthaltene Flüssigkeit noch stark alkalisch.

In ähnlicher Weise hat Grimaux¹⁾ auch das Schweizersche Reagenz untersucht und hat gefunden, dass in demselben ein Colloïd enthalten ist. Bei der Dialyse der Lösung geht zuerst mit dem überschüssigen Ammoniak eine bedeutende Menge blauer Salze in das Wasser über, nach 6 bis 7 Tagen lässt sich aber kein Kupfer mehr in dem letzteren nachweisen. Der Dialysator enthält eine blaue Flüssigkeit, welche die Membran nicht durchdringt. Dieselbe lässt bei starkem Wasserzusatz Kupferhydrat ausfallen, ebenso gelatiniert sie durch Zusatz von Säure und vielen Salzen, mit Ausnahme von Chlornatrium und Natriumsulfat. Die im Dialysator zurückbleibende Flüssigkeit ist das eigentliche Lösungsmittel für Cellulose. Hat man nämlich Cellulose in Schweizerschem Reagenz gelöst und dialysiert diese Lösung, so gehen ebenfalls zuerst blaue Salze zugleich mit Ammoniak durch die Membran, das zurückbleibende, viel heller gefärbte Colloïd enthält alle Cellulose. Dieselbe fällt auf Zusatz von Wasser aus, löst sich aber wieder durch einige Tropfen Ammoniak. Zu lange darf aber die Dialyse nicht fortgesetzt werden, sonst geht neuerdings Ammoniak durch die Membran und der Dialysator ist mit einer blauen Gallerte erfüllt, welche auf Zusatz von Ammoniak an dieses nur das Kupferhydroxyd, nicht aber die Cellulose abgibt.

Auch bei einer mit Hilfe von Weinsäure gewonnenen alkalischen Ferrihydratlösung hat Grimaux²⁾ ganz ähnliche Verhältnisse wahrnehmen können. So wird z. B. das in diesen Lösungen enthaltene Colloïd durch Salze und auch durch Erhitzen ausgefällt.

Endlich hat derselbe Forscher colloïde Salze durch Zufügen von

¹⁾ Compt. rend. 98, 1434.

²⁾ Compt. rend. 98, 1540.

Eisenchloridlösung in bestimmtem molekularen Verhältnisse zu Lösungen von arsensaurem, arsenigsaurem, borsurem und phosphorsaurem Natrium erhalten, welche sämtlich durch Zusatz von Salzen und Erhitzung gelatiniert werden. Alle diese komplizierten colloidalen Salze werden durch sehr lange fortgesetzte Dialyse unter Abscheidung eines Gels zersetzt, indem aus den die Hydrosole bildenden Salzen lösliche Salze in das Wasser diffundieren.

III. Sulfide.

Ausser diesen interessanten Colloïden, deren genaue Kenntniss wir in erster Linie Graham zu verdanken haben, sind in neuerer Zeit fast sämtliche Schwermetallsulfide, die man ja früher nur als unlösliche Niederschläge kannte, in Hydrosole übergeführt worden. Zunächst war es Hans Schulze, welcher im Jahre 1882 zwei Arbeiten veröffentlichte, in welchen er die Darstellung und Eigenschaften der Hydrosole des Arsensulfids¹⁾ und des Antimonsulfids²⁾ beschrieb. Wenn in eine neutrale Lösung von Arsenrioxyd in Wasser Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, so entsteht kein Niederschlag von Arsensulfid, sondern die Flüssigkeit nimmt nur eine im durchfallenden Lichte rötlichgelbe, bei starker Verdünnung gelbe Farbe an und zeigt im auffallenden Lichte eine starke gelbrote Fluorescenz. Es hat sich also das Hydrosol des Arsentrisulfids gebildet. Nur auf der Oberfläche der Flüssigkeit entsteht ein dünnes Häutchen des Hydrogels, welches aber leicht durch Filtration entfernt werden kann, ohne dass das Hydrosol verändert würde. Ebenso kann dasselbe unbeschadet seiner Beständigkeit zum Sieden erhitzt werden, wobei allerdings nach und nach durch Hydrolyse des Sulfids Schwefelwasserstoff entweicht und in demselben Masse Arsenrioxyd zurückgebildet wird. Das letztere lässt sich aber leicht durch Dialyse von dem Sulfide trennen, so dass man auf diese Weise das reine Hydrosol gewinnen kann. Ist hierdurch schon der colloïdale Charakter des Arsensulfids bewiesen, so erkennt man denselben ebenso an dem Verhalten der Flüssigkeiten Elektrolyten gegenüber. Fast alle Elektrolyte, mit Ausnahme von sehr schwachen organischen Säuren, bewirken Umwandlung des Hydrosols in das Gel, auch ein Zusatz von Tierkohle zum Hydrosol hat denselben Erfolg. Beim Abdestillieren des Wassers unter gewöhnlichem oder verminderten Drucke, ebenso beim freiwilligen Verdunsten des-

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 25, 431.

²⁾ J. pr. Chem. [2] 27, 320.

selben bleibt unlösliches Arsensulfid zurück. An dem Hydrosol des Arsensulfids hat nun Schulze zum ersten Male versucht, eine Gesetzmässigkeit des Gelbildungsvermögens der verschiedenen Elektrolyte aufzufinden, und zwar ist dieser Versuch von Erfolg begleitet gewesen. 10 ccm der zu untersuchenden Salz- oder Säurelösungen versetzte zu dem Zwecke Schulze mit 2 bis 3 Tropfen des Arsensulfidhydrosols und beobachtete, ob Gelbildung eintrat oder nicht. Durch gesetzmässige Veränderung des Verdünnungsgrades des Elektrolyten hat er dann den Grenzwert des Gelbildungsvermögens der einzelnen Elektrolyte bestimmen können. Dabei stellte es sich heraus, dass starke Säuren in viel verdünnterer Lösung schon Gelbildung bewirken als schwache, manche organische sogar gar nicht. Die Salze wirken proportional der Wertigkeit der in ihnen enthaltenen Metalle, d. h. die Salze 3wertiger Metalle erzeugen das Gel schon bei verhältnismässig geringster Konzentration ihrer Lösung, die der 2wertigen müssen in stärkerer und die der 1wertigen in grösster Konzentration angewendet werden, um ihre Wirkung zu thun; bei Doppelsalzen richtet sich die gelbildende Kraft nach dem Metalle von höchster Wertigkeit. Aber auch die das Salz bildende Säure übt einen Einfluss auf die Kraft desselben, das Gel zu erzeugen, aus, und zwar ist hier die Reihenfolge: Chloride, Sulfate, Nitrate. Es folgt also, dass die Chloride 3wertiger Metalle, z. B. das Aluminiumchlorid, von allen Salzen 3wertiger Metalle in stärkster Verdünnung ausfällend auf das Hydrosol einwirken.

Auf dieselbe Weise wie das Hydrosol des Arsensulfids hat Schulze auch das des Antimontrisulfids gewonnen, jedoch konnte er so der geringen Löslichkeit des Antimontrioxyds in Wasser wegen nur ein Hydrosol, welches sehr geringe Mengen Antimonsulfid enthielt, infolgedessen nur schwach gelb gefärbt war, erhalten. Er fand aber, dass in einer wässrigen Brechweinsteinlösung, die nicht mehr als $\frac{1}{2}$ 0/0 des Salzes enthält, kein Niederschlag, sondern ein Hydrosol entsteht. Dasselbe ist im durchfallenden Lichte ganz klar und blutrot, im auffallenden erscheint es getrübt. Es ist sehr beständig, kann beispielsweise, ohne Veränderung zu erleiden, zum Sieden erhitzt werden zwecks Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs. Durch Säuren, mit Ausnahme mancher organischen (hierdurch wird auch die Entstehung des Hydrosols verständlich; das entstandene saure Kaliumtartrat wirkt nicht gelbildend), und andere Elektrolyten wird Ausscheidung des Hydrogels bewirkt. Auch hier sind von Schulze nach demselben wie beim Hydrosol des Arsensulfids angewendeten Verfahren die Gesetzmässigkeit

keiten der Gelbildung durch Elektrolyte studiert worden und zwar mit dem gleichen Erfolge wie bei jenem. Um endlich zu beweisen, dass das Hydrosol wirklich Antimontrisulfid und nicht etwa ein lösliches Sulfosalz enthält, hat der Verfasser den Weg eingeschlagen, bestimmte Volumina desselben mit alkalischer Bromlösung zu oxydieren und in der so erhaltenen Lösung die gebildete Schwefelsäure zu bestimmen. Die auf diese Weise gewonnenen Zahlen verglichen mit dem Gewichte des aus derselben Menge des Hydrosols gefällten Gels, bewiesen, dass es sich wirklich um das Hydrosol des Antimontrisulfids handelt. Die colloïdale Natur des in der Flüssigkeit enthaltenen roten Körpers ist schliesslich durch die Möglichkeit bewiesen, denselben durch Dialyse von den anhaftenden Elektrolyten befreien zu können.

In derselben Veröffentlichung, in welcher Wright über die Bildung des Hydrosols des Ferrihydrates¹⁾ berichtet, hat er sich auch über eine Beobachtung der Bildung vom Hydrosol des Ferrosulfids näher ausgelassen. Er fand, dass bei Behandlung von frisch gefälltem Ferrosulfid mit einer zur vollständigen Lösung desselben unzureichenden Menge Cyankaliumlösung in der Siedehitze das (nach Filtration der Flüssigkeit) auf dem Filter zurückbleibende Sulfid, nachdem die Hauptmenge der Salze durch Waschen entfernt ist, schliesslich durchs Filter geht, also vom Wasser aufgenommen wird. Das Filtrat ist vollkommen schwarz und undurchsichtig und setzt nach einiger Zeit schwarze Flocken ab, es enthält wahrscheinlich das Hydrosol des Ferrosulfids, welches sich nach und nach in Gel verwandelt. Ausser am Ferrosulfid hat Wright diese Erscheinung auch am Kupfersulfid wahrgenommen.

Durch vier belgische Forscher ist dann in den Jahren 1887 und 1888 die Kenntnis colloïdaler Metallsulfide ganz ausserordentlich gefördert worden. W. Spring und de Boeck berichteten in einer Arbeit: *Sur le sulfure de cuivre à l'état colloïdal*²⁾ über ihre Untersuchungen am Kupfersulfid. Wenn Kupfersulfid aus neutraler oder am besten aus ammoniakalischer Lösung eines Kupfersalzes gefällt worden ist, so geht es nach mehrmaligem Dekantieren mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser in ein Hydrosol über. Dasselbe besitzt in konzentriertem Zustande eine vollkommen schwarze Farbe, in verdünnterem ist es braun und klar durchsichtig, zeigt aber im auffallenden Lichte eine grünliche Fluorescenz. Wenn es nicht mehr als 5 g CuS

¹⁾ l. c. (s. S. 6).

²⁾ Bull. de la soc. chim. 48, 165.

im Liter enthält, ist es haltbar, durch alle Elektrolyten wird es in das Hydrogel übergeführt. Dabei treten dieselben Gesetzmässigkeiten der gelbildenden Kraft der Elektrolyten auf, wie sie H. Schulze am Hydrosol des Arsensulfids und des Antimontrisulfids festgestellt hat.

Zu derselben Zeit (1887) veröffentlichte Eug. Prost eine Arbeit über das Hydrosol des Kadmiumsulfids¹⁾. Er gewann dasselbe, indem er zunächst aus einer ammoniakalischen Lösung von Kadmiumsulfat durch Schwefelwasserstoff Kadmiumsulfid ausfällte, dieses, nachdem es mit Wasser rein ausgewaschen war, in Wasser suspendierte und in die Flüssigkeit von neuem Schwefelwasserstoff einleitete. Hierbei tritt die Erscheinung auf, dass das ursprünglich flockige Sulfid sich nach und nach milchartig in der Flüssigkeit verteilt und endlich unter Bildung einer homogenen Flüssigkeit verschwindet. Es übt also hier der Schwefelwasserstoff auf das Hydrogel des Kadmiumsulfids eine peptisierende Wirkung aus. Der Ueberschuss an Schwefelwasserstoff kann dann durch längeres Kochen des Hydrosols vollständig vertrieben werden, ohne dass dasselbe Veränderung erleidet, auch die Papierfaser bewirkt beim Filtrieren nicht die geringste Gelbildung. Das Hydrosol ist schön goldgelb gefärbt und vollkommen klar durchsichtig, im auffallenden Lichte zeigt sich eine geringe Fluorescenz. Bei der spektroskopischen Untersuchung bemerkt man eine vollkommene Auslöschung vom Grün (Fraunhofersche Linie F) bis ins Blau und Violett, die übrigen Teile des Spektrums bleiben intakt. Bei längerem Stehen des Hydrosols scheidet sich, namentlich wenn dasselbe konzentriert ist, bald das Gel aus, auch ist das Wetter auf diese Gelbildung von grossem Einfluss, indem gewitterreiche Tage dieselbe beschleunigen. Es verhält sich demnach in dieser Beziehung das Hydrosol des Kadmiumsulfids genau wie die Milch, welche ja auch ein Hydrosol enthält. Bei der Einwirkung von Elektrolyten hat der Verfasser nach der Methode von H. Schulze genau dieselben Gesetzmässigkeiten gefunden, wie dieser Forscher. Es ist nur noch zu bemerken, dass beim Kadmiumsulfidhydrosol allen Kadmiumsalzen bei weitem die grösste Ausfällungsenergie innewohnt, und dass alle sauren Salze stärker wirken als die neutralen.

Im Jahre 1888 hat sodann Winssinger über 16 von ihm dargestellte Hydrosole verschiedener Metallsulfide berichtet²⁾. Zur Gewinnung derselben benützte er drei verschiedene Methoden. Die erste ist die auch von Spring bei Darstellung des Kupfersulfidhydrosols

¹⁾ Bull. de l'Acad. des sciences de Bruxelles [3] 14, 312.

²⁾ Bull. de la soc. chim. 49, 452.

benutzte, das betreffende Sulfid aus neutraler Lösung zu fällen und die Salze durch Dekantieren mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser zu entfernen. Die zweite besteht darin, das betreffende Sulfid in sehr stark verdünnter Lösung zu bilden und die Salze durch Dialyse zu entfernen. Die dritte endlich beruht auf der Bildung des Sulfids in einer Flüssigkeit, in welcher durch die Umsetzung keine Elektrolyte ausser Wasser sich bilden, eine Methode, die schon Schulze zur Gewinnung des Hydrosols des Arsensulfids benutzt hat. Nach der ersten dieser drei Methoden hat Winssinger vor allem das Quecksilbersulfid dargestellt. Das Hydrosol desselben ist in konzentriertem Zustande tief schwarz und undurchsichtig, in verdünntem besitzt es eine braune Farbe und grünliche Fluorescenz. Durch längeres Erhitzen zum Sieden, zum Zwecke der Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs, und beim Filtrieren erleidet das Hydrosol keine Veränderung, durch Elektrolyte dagegen wird es, wie die Hydrosole aller Sulfide, in das Gel verwandelt. Auch das Hydrosol des Zinksulfids hat Winssinger auf diesem Wege gewonnen, doch möchte ich die Eigenschaften desselben erst weiter unten beschreiben, da er es auch nach der dritten Methode dargestellt hat.

Bei weitem die grösste Anzahl der von ihnen erhaltenen Sulfidhydrosole hat er nach der zweiten Methode dargestellt. Es sind dies die Sulfide des Wolframs, Molybdäns, Platins, des Goldes, Palladiums, Silbers, Thalliums, Bleis, Wismuths, Eisens, Nickels und Kobalts. Die Hydrosole des Wolfram- und Molybdänsulfids hat er durch Zersetzung ihrer Alkalisulfosalze und zwar beim ersteren mit verdünnter Salzsäure, beim letzteren mit Essigsäure in stark verdünnter Lösung und Dialyse der resultierenden Flüssigkeiten gewonnen. Durch Salzlösungen werden die Hydrosole coaguliert, dabei entsteht aber grösstenteils ein festes Hydrosol, da reines Wasser die so niedergeschlagenen Sulfide fast vollständig wieder aufnimmt. Das Wolframsulfid zeigt diese Eigenschaft in vollkommenerem Grade als das Molybdänsulfid, wie das Hydrosol des ersteren auch insofern sich beständiger erweist, als es, ohne Veränderung zu erleiden, durch Papier filtriert werden kann, während das andere durch die Wirkung der Papierfaser ins Hydrogel übergeht. Die Hydrosole der Edelmetallsulfide sind nur dann und zwar auch ohne Anwendung der Dialyse längere Zeit haltbar, wenn sie in ausserordentlich verdünnter Lösung dargestellt wurden, können auch nicht, ohne Veränderung zu erleiden, filtriert werden. Sehr unbeständig zeigen sich auch die Hydrosole der Sulfide des Eisens, Nickels und Kobalts. Sie sind überhaupt nur in ungemein verdünnter Lösung darstellbar

und unterliegen sehr leicht einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft. Die Hydrosole des Thallium-, Blei- und Wismuthsulfids sind zwar bedeutend beständiger als die vorher genannten Sulfide, werden aber durch Elektrolyte ganz in die Hydrogele umgewandelt, ohne dass nur eine Spur eines festen Hydrosols sich bildete.

Nach der dritten Methode endlich sind von Winssinger die Hydrosole des Zink- und Indiumsulfids dargestellt worden. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, welches die rein ausgewaschenen Hydroxyde der betreffenden Metalle enthält, entsteht beim Zink eine durchsichtige ungefärbte Flüssigkeit mit bläulicher Fluorescenz, beim Indium ein Hydrosol, welches eine prächtig goldgelbe Farbe aufweist. Das Hydrosol des Zinksulfids kann ohne Veränderung solange zum Sieden erhitzt werden, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff entwichen ist, bei längerem Erhitzen tritt die Bildung eines Gels ein, welches aber durch erneutes Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder vollkommen in das Hydrosol verwandelt wird. Es wirkt also der Schwefelwasserstoff peptisierend. Das Hydrosol des Indiumsulfids dagegen ist auch gegen längeres Erhitzen zum Sieden vollständig beständig. Ordnet man nun diese von Winssinger dargestellten Hydrosole nach ihrer Farbe, so kann man 4 Klassen unterscheiden:

I. Die Sulfide von Hg, W, Mo, Pt, Au, Ag, Tl, Pb, Bi, Pd stellen als Hydrosole stark verdünnt rötlichbraune Flüssigkeit dar.

II. Die Sulfide von Cu, Fe, Ni und Co besitzen verdünnt grünlichbraune Hydrosole.

III. Das Hydrosol des Indiumsulfids ist goldgelb.

IV. Das Hydrosol des Zinksulfids ist verdünnt ungefärbt, in starker Schicht orange und zeigt eine bläuliche Fluorescenz.

Die Absorptionsspektren der Hydrosole der Klassen I und II sind einander fast gleich. Die Farben werden vom Violett bis ins Grün hinein ausgelöscht und das Rot erscheint geschwächt; bei successiver Verstärkung der Schicht verschwindet bei I zuletzt das Rot, bei II zuletzt das Grün des Spektrums. Die Absorptionsspektren von III und IV sind auch ganz ähnlich, die Absorption der Farben ist aber nicht so vollständig als bei I und II und reicht bei III weiter in das Grün hinein.

Die nach der zweiten Methode von Winssinger dargestellten Hydrosole enthalten naturgemäss nur sehr geringe Mengen der Sulfide. E. A. Schneider, der für die Kenntnis der Colloide so viele wertvolle Beiträge geliefert hat, hat auf anderem Wege¹⁾ Hydrosole

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 24, 2241.

von Sulfiden des Goldes gewonnen, welche bedeutend mehr von den Sulfiden enthalten als die Winssingers. Er hat aber nicht wie dieser nur das colloïdale Auroaurisulfid, sondern auch das Aurosulfid dargestellt. Zur Darstellung des letzteren Hydrosols wird Kaliumaurocyanid mit Salzsäure zersetzt, das gefällte Aurocyanid wieder in möglichst wenig Cyankaliumlösung aufgenommen, in diese Lösung Schwefelwasserstoff im Ueberschusse eingeleitet und nach Zufügen von Salzsäure sehr vorsichtig erwärmt, bis eine starke braune Trübung ohne Bildung eines schweren Niederschlages entsteht. Die so vorbereitete Lösung wird der Dialyse überlassen, wobei sich das Hydrosol des Aurosulfids unter Befreiung von allen gelösten Stoffen bildet. Von wenig unlöslich abgeschiedenem Sulfid lässt es sich leicht durch Dekantieren befreien. Das Hydrosol des Auroaurisulfids hat er nach Wrights Methode der partiellen Lösung des Hydrogels gewonnen. Es wird gewöhnliches Auroaurisulfid mit zur vollkommenen Lösung unzureichenden Mengen einer Cyankalium- oder Kaliumpolysulfidlösung behandelt und der ungelöst gebliebene Teil mit Wasser in einen Dialysator gebracht. Es entsteht so ein dunkelbraunes Hydrosol neben etwas Hydrogel, welches sich aber durch Dekantieren leicht entfernen lässt. Wie nun Graham seine Kieselsäure auch als Alkosol darzustellen vermochte, so gewann auch Schneider ein Organosol des Auroaurisulfids¹⁾, wie er die Pseudolösungen colloïdaler Körper in organischen Flüssigkeiten nannte. Zu dem Zwecke vermischte er das Hydrosol mit dem 3fachen Volumen absoluten Alkohols und überliess dieses Gemisch der Dialyse im absoluten Alkohol, wobei er Vorkehrungen traf, dass die Luftfeuchtigkeit keinen Zutritt zu den Flüssigkeiten erlangte. Nach 26 Tagen (der Alkohol ausserhalb des Dialysators war öfters erneuert worden) zeigte das Organosol die Zusammensetzung: 98,90% C_2H_5OH ; 0,0676% Au_2S_2 und 1,03% H_2O . Dasselbe unterscheidet sich nicht im mindesten in Farbe und optischem Verhalten von dem Hydrosol, ist aber beständiger als das letztere, da dieses nach längerem Stehen ein geringes Sediment absetzt. Ein Organosol des Aurosulfids darzustellen, ist Schneider nicht gelungen. Auch zwei englische Forscher, Linder und Pikton²⁾, haben einige Hydrosole von Sulfiden dargestellt und haben dieselben namentlich in physikalischer Hinsicht genau untersucht und mit anderen schon bekannten Hydrosolen verglichen, um den Zustand der in ihnen enthaltenen Colloïde zu er-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1164.

²⁾ Journ. of the Chem. Soc. **61**, 137.

forschen. Die diesbezüglichen Resultate ihrer Forschung werde ich im letzten Teile meiner Arbeit besprechen, und will hier nur auf die zur Darstellung von ihnen verwendeten Methoden und die hauptsächlichsten Eigenschaften der gewonnenen Hydrosole eingehen. Sie hatten bei einer Untersuchung einiger Metallsulfide die Beobachtung gemacht, dass manche Sulfide beim Behandeln mit einem grossen Ueberschusse von Schwefelwasserstoff in dem mit dem Gase gesättigten Wasser verschwinden und eine Pseudolösung geben (wie auch schon Schulze, Spring und Winssinger erkannt hatten). Sie verfolgten diese Methode weiter und konnten eine Anzahl von Sulfidhydrosolen, welche allerdings schon zum Teil bekannt waren, gewinnen, wie das des Quecksilbersulfids, des Antimonsulfids. Vom Arsensulfid haben sie sogar 4 Arten gewinnen können, die sich zwar nicht im Aussehen, aber, wie ich jetzt schon kurz andeuten will, in ihrem physikalischen Verhalten unterscheiden. Die Modifikation α gewannen sie durch Behandlung einer Lösung von Arsenrioxyd in Weinsteinlösung mit Schwefelwasserstoff, sie stellt eine gelbe, etwas trübe erscheinende Flüssigkeit dar und lässt unter dem Mikroskop Teilchen erkennen. Die Modifikation β erhielten sie aus einer Lösung von Arsenrioxyd in Kalilauge durch Schwefelwasserstoff und nachfolgende Dialyse der Flüssigkeit. Hier sind unter dem Mikroskope keine Teilchen mehr zu erkennen, eine Diffusion des Sulfids ohne Membrane in reines Wasser findet aber nicht statt. Die Modifikation γ wurde in konzentrierter Lösung nach der Schulzeschen Methode erhalten. Hier findet geringe Diffusion des Sulfids statt, dasselbe wird aber von einem Thonfilter zurückgehalten. Die letzte Art δ endlich diffundiert und lässt sich auch durch Thon filtrieren; sie wurde nach der Schulzeschen Methode in einer Lösung, die weniger als 2% Arsenrioxyd enthielt, gewonnen.

Als letztes Sulfid ist endlich noch das auch von E. A. Schneider als Hydrosol dargestellte Zinnsulfid¹⁾ zu beschreiben. Durch Behandeln des Hydrosols der Zinnsäure mit Schwefelwasserstoff und nachfolgendes Erhitzen tritt eine intensive Gelbfärbung ein, ein Zeichen, dass sich das Oxydhydrosol in das Sulfidhydrosol umgewandelt hat. Ein Tropfen Salzsäure scheidet auch sofort das Hydrogel des Zinnsulfids ab.

¹⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 5, 83.

IV. Elemente.

1. Schwefel.

Es ist schon lange bekannt, dass der durch Zersetzung von gelbem Schwefelammonium mit einer Säure sich bildende Schwefel oft so fein verteilt ausgeschieden wird, dass er vom Filter nicht zurückgehalten wird und eine milchartige Flüssigkeit bildet, welche sich erst nach langem Kochen klärt. Ich möchte der Ansicht zuneigen, dass sich der Schwefel hier schon in Annäherung zum colloidalen Hydrosolzustande befindet. In einer Arbeit über die Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd¹⁾ haben Stingl und Morawski einen ähnlichen Zustand des Schwefels beschrieben. Sie leiteten gleiche Mengen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in Wasser und beobachteten, dass neben der Bildung von Polythionsäuren eine gelblich-weiße Flüssigkeit entstand, welche Schwefel enthielt; durch Salze und Säuren entstand nämlich eine flockige Ausscheidung von Schwefel. Diese Forscher glaubten zwar mit einer Schwefelhaut umgebene Gasbläschen mittels des Mikroskops wahrnehmen zu können und meinten die flockige Ausscheidung auf ein Zerreißen dieser Haut durch die Einwirkung der Elektrolyten schieben zu sollen, ich bin aber doch der Ueberzeugung, dass es sich hier um das Hydrosol des Schwefels handelt, welches durch die Behandlung mit Elektrolyten in das Hydrogel umgewandelt wird.

2. Selen.

Das Hydrosol eines dem Schwefel ganz nahe stehenden Elementes, nämlich des Selen, wurde im Jahre 1885 von Hans Schulze beschrieben²⁾. Bei Behandlung einer neutralen sehr verdünnten Lösung von Selendioxyd mit der berechneten Menge Schwefeldioxyd entsteht eine rote, im auffallenden Lichte fluorescierende Flüssigkeit, das Hydrosol des Selen. Bei Anwendung konzentrierterer Lösungen von Selendioxyd bildet sich zwar teilweise ein Niederschlag, derselbe stellt aber das feste Hydrosol dar, da er beim Verdünnen mit Wasser von diesem vollständig aufgenommen wird. Elektrolyten scheiden aus dem Hydrosol das Gel, also amorphes Selen ab.

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 20, 76.

²⁾ J. pr. Chem. [2] 32, 390.

3. Wolfram.

Hans Schulze hat auch die Bildung des Hydrosols des Wolframs beobachtet. Beim Auswaschen der Salze aus dem durch Reduktion mit Cyankalium aus Wolframsäure gewonnenen Wolfram geht dieses, sobald die Hauptmenge der Elektrolyten ausgewaschen ist, mit schwarzer Farbe durchs Filter, verwandelt sich also in ein flüssiges Hydrosol.

4. Bor und Silicium.

Das gleiche Verhalten wie das Wolfram weisen auch reduziertes amorphes Bor und Silicium auf.

Einer eingehenden Betrachtung sind diejenigen colloidalen Substanzen zu unterziehen, welche gerade in neuerer Zeit durch zum Teile sehr umfangreiche und wertvolle Arbeiten in den Vordergrund des Interesses gerückt worden sind, es sind dies die colloidalen Metalle, ferner einige mit ihrer Hilfe gewonnene Verbindungen derselben und andere Körper, welche als Gemische colloidaler Metalle mit anderen Colloiden erkannt worden sind. Zum Teile sind diese Substanzen schon sehr lange bekannt, entweder hatte man aber ihre Natur überhaupt noch nicht erforscht, oder man machte sich von derselben falsche Vorstellungen.

Nur das colloidale Gold, dessen rotes Hydrosol schon Faraday in Händen hatte, hat dieser geniale Forscher in seiner wahren Natur erkannt. Er bezeichnete es zwar nicht als Colloïd, da er die Dialyse nicht zu seiner Reinigung anwendete, er hat aber durch Anwendung optischer Hilfsmittel den Suspensionscharakter der roten Goldflüssigkeit erkannt und damit etwas ausgesprochen, was jetzt als allgemein giltig für alle Hydrosole betrachtet werden muss, wie die verschiedenen sowohl rein theoretischen Betrachtungen als auch experimentellen Versuche bewiesen haben. Ich werde im letzten Teile meiner Arbeit noch eingehend auf diese theoretische Betrachtung über die Natur der Colloïde zurückkommen und hier nur auf die Methoden zur Darstellung colloïder Metalle und ihre Eigenschaften eingehen.

5. Gold.

Im Jahre 1857 machte Faraday die Beobachtung¹⁾, dass eine sehr verdünnte Goldchloridlösung durch gelben Phosphor nach und nach in der Weise reduziert wird, dass sich eine rubinrote Flüssigkeit bildet, welche sich zwar meist bald verändert und Gold absetzt, oft aber auch lange Zeit hindurch sich unverändert hält. Bei Zusatz von Elektrolyten tritt diese Veränderung momentan unter Farbenumschlag in Violett und Ausfällung feinen Goldes ein. Zugleich fiel Faraday die grosse Aehnlichkeit der Farbe des Goldrubinglases mit der dieser Goldflüssigkeit auf und optische Untersuchungen bestätigten ihm diese Aehnlichkeit. Auch durch elektrische Zerstäubung von Golddrähten auf Glas entstanden nach seinen Versuchen oft Niederschläge auf demselben, welche mit roter Farbe durchsichtig waren. Später gelang es auch anderen Forschern, durch Reduktion von verdünnten Goldlösungen rote Flüssigkeiten zu gewinnen, z. B. Knaffl mittels Oxalsäure und Clemens Winkler mit schwefliger Säure. Endlich hat auch Max Müller²⁾ durch Reduktion einer verdünnten, mit Natronlauge alkalisch gemachten Goldlösung mit Glycerin in der Wärme eine rote Flüssigkeit erhalten, welche sich allerdings nur sehr kurze Zeit unverändert hält und bald fein verteiltes Gold absetzt. In neuester Zeit hat nun Zsigmondy³⁾ ein Reduktionsverfahren von verdünnter, schwach alkalischer Goldchloridlösung mit Formaldehyd ausgearbeitet, welches zur Erzielung einer rein roten, vollkommen klaren Goldflüssigkeit führt. Seine Vorschrift zur Durchführung dieser Reaktion lautet folgendermassen: „25 ccm einer Lösung von 0,6 g Goldchloridchlorwasserstoff im Liter werden mit 100 bis 150 ccm Wasser verdünnt, hierauf mit 2 bis 4 ccm einer 0,2 normalen Lösung von Kaliumcarbonat oder Kaliumbicarbonat versetzt und zum Sieden erhitzt. Unmittelbar nach dem Aufkochen entfernt man die Flamme und fügt partieweise, aber ziemlich schnell 4 ccm einer Lösung von 1 Teil frisch destilliertem Formaldehyd in 100 Teilen Wasser unter lebhaftem Umrühren zu.“ Wird diese Vorschrift nicht ganz genau eingehalten, so erhält man violette, oft sogar blaue Lösungen, die meist auch im auffallenden Lichte stark getrübt erscheinen und bald Gold absetzen, während die nach der Vorschrift hergestellten rein roten Lösungen gekocht und

¹⁾ Pogg. Ann. **101**, 383.

²⁾ J. pr. Chem. [2] **30**, 252.

³⁾ Lieb. Ann. **301**, 29.

monatelang aufbewahrt werden können, ohne sich zu verändern. Die gewonnenen roten Flüssigkeiten enthalten naturgemäss sehr wenig Gold, können aber durch Einkochen bis zu einem Gehalte von 0,05 bis 0,1% konzentriert werden. Ebenso ist es möglich, dieselben durch Dialyse von den noch vorhandenen Elektrolyten zu befreien und so zu reinigen. Hierin liegt zugleich der Beweis für die colloïde Natur des Goldes, dass es unfähig ist, durch die Membran zu diffundieren. Nach dieser Reinigung ist es möglich, das Hydrosol noch weiter zu konzentrieren, und zwar bis zu einem Gehalte von 0,12%. Ein Hydrosol von dieser Konzentration lässt aber nach und nach einen Teil seines Goldgehaltes zu Boden sinken, während ein zehnfach verdünntes auch nach langem Stehen keine Veränderung zeigt. Gegen Elektrolyte sind alle diese Flüssigkeiten sehr empfindlich, alle, ja sogar Alkohol fällt, nachdem die Farbe von rot über violett in blau umgeschlagen ist, schwarzes Gold aus. Von metallischem Quecksilber wird aus dem Hydrosol kein Gold aufgenommen, ja sogar das durch Elektrolyte niedergeschlagene Gold vereinigt sich nur äusserst langsam und unvollkommen mit diesem. Interessant ist das Verhalten des Goldhydrosols zum elektrischen Strom. Es wandert nämlich Gold mit der negativen Elektrizität und setzt sich an der Anode als schwarzes Pulver an, welches kein Hydrosol mehr ist; wird eine Pergamentmembran in den Weg eingeschaltet, so lagert dasselbe sich auf dieser ab, da es dieselbe nicht zu durchdringen vermag. Dass das Hydrosol nun wirklich metallisches Gold und nicht etwa ein Oxyd desselben enthält (ein Salz konnte es nicht gelöst enthalten, da dasselbe durch die Membran diffundiert wäre), hat Zsigmondy mittels des durch Kochsalz aus dem Hydrosol niedergeschlagenen Körpers bewiesen. Durch Glühen desselben konnte er nur sehr geringe Mengen Gas austreiben, welches zum weitaus grössten Teile aus Stickstoff bestand und nur $\frac{1}{16}$ der Sauerstoffmenge enthielt, welche von Goldoxydul hätte abgegeben werden müssen. Das abgegebene Gas rührte demnach wahrscheinlich nur von oberflächlich kondensierter Luft her. Auch beim Behandeln des Niederschlages mit Salzsäure gingen nur ganz geringe Mengen desselben in Lösung; die im Niederschlage enthaltene Menge Goldoxydul hätte, wenn das in Lösung gegangene von der Anwesenheit des Oxyduls herrühren sollte, weniger als 1% betragen. Endlich hat Zsigmondy sehr eingehend die Absorptionsspektren seines Goldhydrosols und des Goldrubinglases untersucht und hier vollkommene Uebereinstimmung gefunden, ein Hinweis darauf, dass sich sicherlich das Gold sowohl im Hydrosol als auch im Glase in demselben Zustande befindet.

a) Goldpurpur des Cassins.

Es sind nun zum Teil schon seit langer Zeit, ebenso wie das Rubinglas, einige Präparate bekannt, welche durch Reduktion von Goldlösungen entstehen, und ebenso wie das Hydrosol des Goldes eine tiefpurpurrote Farbe besitzen. Wegen des engen Zusammenhanges mit dem eben beschriebenen Hydrosol muss ich, um vollständig zu sein, auch auf diese Verhältnisse etwas näher eingehen. Vor allem gehört hierher der Cassiussche Goldpurpur. Zu seiner Bereitung sind von verschiedenen Autoren Rezepte gegeben worden, und ebenso sind viele Arbeiten vorhanden, welche die Frage nach der Natur dieses Präparates aufklären sollten. Ich will aus der Fülle dieses Litteraturmaterials nur einige wenige Arbeiten herausgreifen. Es haben sich Berzelius, Golfier Besseyre, Fuchs, Buisson, Capaun und viele andere mit dem Goldpurpur beschäftigt. Alle stellen ihn im Prinzip durch Reduktion einer verdünnten Goldlösung mit Zinnchlorürlösung dar. Es soll hierbei ein purpurroter Niederschlag entstehen, oft indessen fällt derselbe auch violett, ja sogar indigoblau aus. Die Forscher, die sich mit dem Präparate beschäftigt haben, gingen infolge dessen alle darauf aus, eine Darstellungsweise zu finden, die es ermöglicht, diesen Goldpurpur recht feurig rot und immer von gleicher Beschaffenheit zu erhalten. Golfier Besseyre (1834)¹⁾ wendete zu dem Zwecke als Reduktionsmittel reines Zinnchlorür an und gibt an, dass solches, welches durch Salpetersäure teilweise oxydiert ist, keinen roten, sondern einen indigublauen Niederschlag erzeugt. Fuchs (1835)²⁾ dagegen verwendete als Reduktionsmittel Zinnesquichlorid, welches er durch teilweise Oxydation von Zinnchlorür mit Ferrichlorid erhalten hatte. Ueber die Zusammensetzung des Goldpurpurs herrschten lange Zeit zwei verschiedene Ansichten; die eine geht dahin, dass das Gold als Oxydul von roter Farbe im Purpur enthalten sei, und als Begründer derselben ist Berzelius anzusehen. Sie stützt sich auf die Thatsachen, dass der Goldpurpur in Ammoniak löslich ist und dass durch Quecksilber demselben kein Gold entzogen werden kann. Die andere Ansicht ist die, dass in demselben Gold als Metall vorhanden sei. Fuchs entscheidet sich nicht für eine dieser beiden, sondern meint, dass das Gold aus dem Purpur durch Quecksilber sich nicht entziehen lasse, deute darauf hin, dass es entweder nicht als metallisches Gold vor-

¹⁾ Pogg. Ann. 10, 257.

²⁾ J. pr. Chem. [1] 5, 318.

handen sei, oder dass der Amorphismus des Präparates an dieser Anomalie schuld sei, und trifft mit dieser letzteren Anschauung entschieden das Richtige. Durch eine Arbeit E. A. Schneiders nämlich ist dieselbe bekräftigt, ja sogar bestätigt worden. Zunächst wies dieser nach, dass die Ammoniaklöslichkeit des Goldpurpurs in dessen colloïdaler Natur begründet ist, d. h. dass Ammoniak das Hydrogel desselben zum Hydrosol peptisiert. Die ammoniakalische rote Lösung des Purpurs kann nämlich durch Dialyse von Ammoniak befreit werden, ohne dass eine Spur der roten Substanz durch die Membran geht. Das Hydrosol gewann er folgendermassen: Er behandelte eine Legierung von Gold, Zinn und Silber mit konzentrierter Salpetersäure, wodurch dieselbe in ein schwarzes Pulver zerfällt. Nach sorgfältigem Auswaschen desselben wird es von Ammoniak mit rubinroter Farbe aufgenommen. Dieses Hydrosol wird beim Erhitzen unter Druck und durch Elektrolyte in das Gel umgewandelt, auf dem Wasserbade kann es dagegen zu einer Gelatine eingekocht werden, welche von Wasser wieder mit rubinroter Farbe aufgenommen wird. Durch Cyankaliumlösung wird das Hydrosol entfärbt und Zinnsäure ausgeschieden. Durch einen grossen Ueberschuss von konzentrierter Salzsäure tritt keine Fällung, sondern nur ein Farbenschlag nach Violett ein. Bei der Dialyse dieser Lösung hinterbleibt auf der Membran fein verteiltes Gold, da jetzt das Zinn als Chlorid durch die Membran diffundieren kann. Ist durch diese Versuche schon ein Schluss auf die Natur des Goldpurpurs als aus Zinnsäure und metallischem Gold bestehend berechtigt, so erhält diese Ansicht eine wesentliche Stütze dadurch, dass es Schneider gelungen ist, durch Reduktion von Gold mit Oxalsäure bei Gegenwart des Hydrosols der Zinnsäure das Hydrosol des Goldpurpurs zu gewinnen. Die Frage nach der Zusammensetzung des Goldpurpurs endgültig entschieden zu haben, ist das Verdienst Zsigmondys¹⁾, welchem es gelungen ist, denselben synthetisch aus dem Hydrosol des Goldes und dem der Zinnsäure darzustellen. Seine Versuche zur zweckmässigsten Darstellung des Goldpurpurs zeigen, dass man denselben ebensogut durch Reduktion von verdünnter Goldlösung mit reinem Zinnchlorür als auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Zinnchlorid mit derselben feurig roten Farbe gewinnen kann. Er untersuchte dann genau die Eigenschaften des Präparates und fand, dass dasselbe in noch feuchtem Zustande stets von verdünntem Ammoniak, ebenso nach Befeuchten mit Kalilauge oder Salzsäure von

¹⁾ Lieb. Ann. 301, 361.

Wasser aufgenommen wird. Aus dem durch Ammoniak gewonnenen Hydrosol lässt sich durch längeres Kochen der grösste Teil des Ammoniak vertreiben, nur eine minimale Menge wird vom Purpur zurückgehalten und wird erst beim Erhitzen mit Kalilauge abgegeben. Es ist aber so wenig, dass man es durch den Geruch nicht wahrnehmen kann; eine Bestimmung ergab 0,003 g NH_3 auf 1 g Purpur. Von einer Salzbildung durch Ammoniak kann also nicht wohl die Rede sein, es ist vielmehr anzunehmen, dass Ammoniak auf das Gel des Purpurs, ebenso wie Kalilauge auf dieses und auf das Gel der Kieselsäure einen peptisierenden Einfluss ausübt. Dass es sich hier um ein Colloïd handelt, hat Zsigmondy ebenso wie Schneider durch Anwendung der Dialyse bewiesen; es gehen wohl Salze, aber keine Spur des Purpurs durch die Membran. Das Verhalten des Hydrosols des Goldpurpurs zum elektrischen Strome ist das gleiche wie das des Goldhydrosoles. Es wandert zur Anode, ist aber unfähig, eine zwischen die Elektroden geschaltete Membran zu durchdringen. Durch Elektrolyse wird das Hydrosol des Purpurs in das Gel verwandelt, welches genau wie der ursprünglich bei Reduktion der Goldlösung gewonnene Purpur eine rote Farbe besitzt. Die Frage der Zusammensetzung des Goldpurpurs hat nun Zsigmondy folgendermassen gelöst: Er stellte das Hydrosol des durch Reduktion einer Goldchloridlösung mit Zinnchlorür erhaltenen Goldpurpurs her, dessen Gehalt an Gold und Zinn durch Analyse des aus einem bestimmten Volumen durch einen Elektrolyten abgeschiedenen Gels bestimmt worden war. Dann bereitete er ein Gemisch des Goldhydrosoles (gewonnen durch Reduktion einer Goldchloridlösung mit Formaldehyd) mit Zinnsäurehydrosol, welches genau so viel Zinn und Gold enthielt, als obiges Purpurhydrosol. Sowohl die so gewonnenen Hydrosole als auch die zugehörigen Gele zeigten sich sowohl in Farbe als allen übrigen Eigenschaften vollkommen identisch, wodurch der Beweis geliefert ist, dass der Goldpurpur aus einem Gemische roten metallischen Goldes mit Zinnsäure besteht. Auf diese eben beschriebene synthetische Weise ist es auch möglich, durch Variation der Mengenverhältnisse der Bestandteile goldreichere und goldärmere, welche sich durch ihre dunklere rote oder mehr rosa Farbe unterscheiden, ja bei Anwendung eines violetten oder blauen Goldhydrosoles sogar violette oder blaue Purpursorten zu gewinnen. Die Absorptionsspektren der Purpurhydrosole sind mit denen der Goldhydrosole gleicher Farbe vollkommen identisch, es rührt die Farbe derselben also nur vom Golde her, da das Zinnsäurehydrosol ungefärbt ist. Was die Farbe anbetrifft, tritt also hier die

Eigenschaft des Goldhydrosols in den Vordergrund und das Ungefärbtsein des Zinnsäurehydrosols wird verdeckt. Andere Eigenschaften des Goldhydrosols werden aber ebenso durch Eigenschaften des Zinnsäurehydrosols verdeckt oder verändert. So wissen wir, dass aus dem reinen Goldhydrosol durch Elektrolyte nach Umschlag der Farbe in Schwarzblau unlösliches Gold gefällt wird. Wenn aber aus dem Purpurhydrosol durch Elektrolyte das Gel abgeschieden wird, tritt kein Farbumschlag ein und der gebildete Niederschlag ist schön rot gefärbt. Ebenso lässt sich durch wenig Ammoniak der gelatinierte Purpur wieder in das Hydrosol überführen, während das gefällte reine Gold diese Eigenschaft nicht zeigt. Mit einem Worte, das für sich unbeständigere Goldhydrosol wird durch die Gegenwart der Zinnsäure beständiger und passt sich den Eigenschaften dieses beständigeren Hydrosols an. Man erkennt hieraus, dass gemischten Colloïden Eigenschaften zukommen, welche jedem einzelnen Colloïd nicht sämtlich eigen sind, die aber teils von dem einen, teils von dem anderen Colloïd herkommen. Ich werde Gelegenheit haben, später noch öfters auf dieses interessante Verhalten colloïder Gemenge zurückzukommen.

b) Andere Goldpurpursorten.

Eine Arbeit Max Müllers aus dem Jahre 1884 fügt dem Goldpurpur des Cassius andere nicht minder interessante und analog zusammengesetzte Goldpurpursorten hinzu¹⁾. Ihm ist es gelungen, auch andere Körper ausser Zinnsäure durch Gold rot zu färben, und zwar durch Reduktion von Goldchloridlösung, in welcher dieselben suspendiert waren. Wenn man eine Goldchloridlösung, welche Magnesiumoxyd fein aufgeschlemmt enthält, kocht, so scheidet sich auf dem letzteren Goldoxyd ab nach der Gleichung: $[(x + 3) \text{MgO} + 2 \text{AuCl}_3 = 3 \text{MgCl}_2 + x\text{MgO} + \text{Au}_2\text{O}_3]$ und färbt es gelb. Beim Erhitzen zum Glühen wird dann das Gold reduziert und färbt das Oxyd um so intensiver rot, je mehr Goldoxyd sich abgelagert hat. Durch Reduktion einer Goldchloridlösung, welche Bariumsulfat in feiner Aufschlemmung enthält, mit Oxalsäure oder besser Traubenzucker unter Erwärmung, tritt Violettfärbung des Niederschlages ein; beim Glühen geht diese Farbe in ein reines Rot über. Auf gleiche Weise ist es auch möglich, Calciumphosphat, Calciumcarbonat, Zinkoxyd und Bleioxyd rot zu färben. Den am schönsten gefärbten Körper hat Müller

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 30, 252.

aber durch Reduktion von Aluminiumhydroxyd enthaltender Goldchloridlösung erhalten. Versetzt man Kalialaunlösung mit Goldchlorid und dann mit Traubenzucker und einer Lösung von Pottasche bis zur alkalischen Reaktion und erhitzt die Lösung zum Sieden, so wird der gebildete Aluminiumhydroxydniederschlag durch das reduzierte Gold prachtvoll purpurrot gefärbt. Müller hat es nun als vorteilhaft erkannt, auf ganz analoge Weise auch den Zinngoldpurpur darzustellen, da derselbe so immer von gleichem Goldgehalte und gleicher Farbe zu erhalten ist, nämlich durch Reduktion einer Zinnsäure enthaltenden Goldchloridlösung. Er hat somit genau so wie E. A. Schneider einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung der Zusammensetzung des Goldpurpurs geliefert.

6. Platin, Palladium, Rhodium etc.

(Untersuchungen des Verfassers.)

Das Hydrosol eines anderen edlen Metalles hat schon Clemens Winkler 1885 in Händen gehabt. Er machte die Beobachtung, dass bei der Reduktion von Platin aus seinen Salzen mittels Natriumformiat das reduzierte Platin oft beim Versuche, es auf dem Filter auszuwaschen, plötzlich durchs Filter geht und dann eine undurchsichtige, schwarze Flüssigkeit bildet. Es ist diese Erscheinung zweifellos auf Bildung des Platinhydrosols zurückzuführen. Durch Anwendung des von Zsigmondy für Gold ausgearbeiteten Verfahrens auf Platinchloridlösung, nur unter Verwendung etwas konzentrierterer Lösungen, ist es mir gelungen, das Hydrosol des Platins zu gewinnen, eine braunschwarze Flüssigkeit, welche ganz allmählich etwas metallisches Platin absetzt. Als vorteilhafteste Verhältnisse zur Gewinnung des Platinhydrosols habe ich nach vielen Misserfolgen folgende erkannt: 75 ccm einer im Liter 0,6 g Platinchlorwasserstoff enthaltenden Lösung werden mit 4 ccm einer $\frac{1}{5}$ normalen Natronlauge versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung der Flamme werden 5 ccm einer Formaldehydlösung zugefügt, welche dargestellt ist durch Verdünnen von 1 ccm käuflichen (40 %) Formaldehydes auf 100 ccm. Nach abermaligem Erhitzen werden während des lebhaften Siedens abermals 5 ccm dieser Formaldehydlösung zugesetzt. Bei fortgesetztem Sieden der anfangs hellgelb gefärbten Lösung bemerkt man alsbald ein Dunklerwerden derselben bis zur fast vollkommenen Undurchsichtigkeit. Um eine Ausscheidung unlöslichen Platins, welches beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit leicht eintritt, zu vermeiden, wird dieselbe mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und zweckmässig sofort der Dialyse in

Lottermoser, Ueber anorganische Colloide.

3

einem Pergamentpapiersack, welcher vorher längere Zeit in destilliertem Wasser gelegen hatte, unterworfen. Es gelingt so, ein durchaus haltbares, wenn auch ziemlich verdünntes Platinhydrosol zu gewinnen, welches sich durch Einkochen beträchtlich konzentrieren lässt, ohne unlösliches Platin abzuscheiden. In dicker Schicht ist dasselbe vollkommen undurchsichtig, in dünner lässt es das Licht mit brauner Farbe durch. Zum Gelingen der Reduktion des Platinsalzes zum Metallhydrosol ist ebenso wie bei Darstellung des Goldhydrosoles nach Zsigmondys Vorschrift peinliche Sauberkeit der Gefässe, Anwendung guten destillierten Wassers und genaue Einhaltung der Vorschrift Bedingung.

Weiter habe ich mit Hilfe des Formaldehyds als Reduktionsmittel auch das Hydrosol des Palladiums darzustellen vermocht und zwar unter Anwendung derselben Konzentrationsverhältnisse der Lösungen, wie sie Zsigmondy zur Gewinnung des Goldhydrosoles angegeben hat. 25 ccm einer 0,06 %igen Lösung von Palladiumchlorid, verdünnt mit 100 ccm Wasser, werden versetzt mit 4 ccm einer 0,2 normalen Kaliumcarbonatlösung. Während man die Flüssigkeit im lebhaften Sieden erhält, werden 5 ccm der stark verdünnten Formaldehydlösung, wie sie auch bei den übrigen Metallen angewendet wurde, zugefügt, worauf man nach längerer Zeit ein Dunklerwerden der Flüssigkeit bis zur absoluten Undurchsichtigkeit wahrnimmt. Auch dieses Hydrosol lässt sich leicht durch Dialyse reinigen und durch Einkochen konzentrieren.

Zur Gewinnung des Hydrosoles des Rhodiums habe ich 50 ccm einer 0,06 %igen Lösung von Natriumrhodiumchlorid zum Sieden erhitzt, darauf 10 ccm der schon oft erwähnten verdünnten Formaldehydlösung und dann weiter während des lebhaften Siedens der Lösung 1 ccm $\frac{1}{5}$ normal Natronlauge zugefügt, worauf die Flüssigkeit sofort tiefbraun wird. Man erhält noch längere Zeit im Sieden und verdünnt hierauf stark mit Wasser. Leider ist das Hydrosol sehr unbeständig, es fällt sehr bald schwarzes Metall aus. Es ist mir auch nicht gelungen, trotz starken Verdünnens, durch Dialyse das Hydrosol zu reinigen. Nach 24 Stunden hatte sich immer alles Metall auf der Pergamentmembran abgeschieden.

Noch ungünstiger gestaltet sich die Reduktion des Iridiums. Wohl führt die unter vollkommen gleichen Bedingungen wie beim Rhodium vorgenommene Operation zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, es scheidet sich aber aus derselben schon bei längerem Erhitzen bald ein brauner flockiger Niederschlag aus.

Eine Reduktion von Rhutenium- und Osmiumsalsen tritt mit Hilfe von Formaldehyd auch bei Anwendung einer viel stärker konzentrierten Lösung desselben nicht ein, und diese Thatsache ist auch nicht wunderbar, da diese beiden Elemente weit leichter zur Oxydation als zur Reduktion geneigt sind.

7. Silber.

a) Körper, welche früher für Silbersuboxyd angesehen wurden.

In neuerer Zeit ist es auch gelungen, das Silber in den colloidalen Zustand überzuführen, und es hat sich namentlich der amerikanische Gelehrte Carey Lea um die Entdeckung und Ausarbeitung dieses Verfahrens verdient gemacht. Allerdings hat es bei diesen Untersuchungen nicht an Vorläufern gefehlt und die folgenden Auseinandersetzungen werden zeigen, dass das Hydrosol des Silbers eigentlich ein schon sehr lange bekannter Körper ist, wenn es auch immer für etwas ganz anderes, nämlich ein Oxydulsalz des Silbers, gehalten worden ist. Die Frage nach der Existenz, der Gewinnung und den Eigenschaften des Silberoxyduls und seiner Salze ist schon eine sehr alte und wird bis in die neueste Zeit trotz der Entdeckung des Silberhydrosols und so vieler Arbeiten, welche analytisch bewiesen haben, dass viele für Oxydulverbindungen des Silbers gehaltene Körper Gemische schwarzen Silbers mit anderen Oxyden sind, noch immer erörtert. Im Jahre 1839 beobachtete Wöhler¹⁾, dass beim Erhitzen von honigsteinsaurem Silber im Wasserstoffstrome auf 100° das ursprünglich weisse Salz nach und nach schwarz wird und sich dann in viel Wasser mit braungelber Farbe löst. Diese Lösung reagiert sauer und setzt binnen kurzer Zeit einen Spiegel von metallischem Silber ab. Er glaubte in dieser braunen Lösung ein Silberoxydulsalz vor sich zu haben. Ganz ähnliche Erscheinungen treten beim Behandeln von zitronensaurem Silber mit Wasserstoff bei 100° auf. Es bildet sich hierbei aus dem weissen Salze eine dunkelbraune Masse, welche beim Auswaschen auf dem Filter zunächst Zitronensäure abgibt, nach Entfernung der Hauptmenge derselben aber mit portweinroter Farbe in Lösung geht. Auch hier hielt er dieselbe für die Lösung eines Silberoxydulsalzes. Beim Erhitzen zum Sieden schlägt die rote Farbe derselben in Grün um und bald wird metallisches Silber niedergeschlagen. Ist zugleich Ammoniak zugegen, so

¹⁾ Lieb. Ann. 30, 1.

bekleiden sich oft die Wände des Gefäßes mit einem goldglänzenden metallischen Spiegel, der das Licht mit grüner Farbe durchlässt. Durch Kalilauge entsteht in dieser rotbraunen Flüssigkeit ein Niederschlag, der von Wöhler für Silbersuboxyd angesehen wurde; doch fügt er hinzu, dass es auch ein im Entstehungsmoment aus dem Oxydul gebildetes Gemenge von Silberoxyd und Silber sein könnte, da es durch Säuren und Ammoniak in Silber und Oxydsalz zerfällt. Durch Chlorwasserstoffsäure bildet sich ein Körper, über dessen Natur (ob Subchlorid oder Gemenge von Chlorid mit Metall) Wöhler ebenfalls kein bestimmtes Urteil abgibt. von Bibra¹⁾ dagegen will aus diesem Wöhlerschen Reduktionsprodukte des zitronensauren Silbers durch Salzsäure einen Körper der Formel Ag_4Cl_3 , welche er demselben auf Grund mehrerer Analysen erteilt, erhalten haben. Zweifellos enthält nun aber diese von Wöhler erhaltene rote Flüssigkeit das Hydrosol des Silbers, welches durch die Elektrolyten, wie Kalilauge oder Salzsäure sofort gefällt wird, natürlich aber gemengt einmal mit Oxyd, das andere Mal mit Chlorid, da dieselbe ausser dem Hydrosol auch noch Oxydsalze des Silbers aufgelöst enthält. Im Jahre 1887 hat dies auch Wilh. Muthmann²⁾ durch Nachprüfung früherer Arbeiten über diesen Gegenstand bewiesen. Er befindet sich da im Widerspruche zu den Ergebnissen der Arbeit von Bibras, im Einklange dagegen mit Spencer Newbury, welcher genau so wie er bei Wiederholung des Wöhlerschen Versuches der Reduktion von zitronensaurem Silber durch Wasserstoff bei 100° zu keinem einheitlichen Körper hat gelangen können. Muthmann hat ausserdem noch beobachtet, dass beim Zerreiben der Reduktionsprodukte sich oft zähe Klumpen bilden, die auf die Gegenwart harziger Produkte, entstanden durch Zersetzung der Zitronensäure, schliessen lassen. Dann hat er das Verhalten der roten Flüssigkeit Elektrolyten gegenüber geprüft und gefunden, dass sowohl Salze als Säuren unter Entfärbung derselben metallisches Silber ausfällen, dass dagegen bei sehr allmählichem Zusatz eines Elektrolyten die rote Farbe der Flüssigkeit zunächst in Gelblich, dann in Grün umgewandelt wird, bevor Fällung eintritt. Unter besonderen Umständen, nämlich beim Behandeln des Reduktionsproduktes mit wenig Ammoniak und schnellem Verdünnen mit Wasser, hat er sogar von vornherein statt der roten eine grasgrüne Flüssigkeit erhalten, welche ebenso wie die

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 12, 39.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 20, 983.

rote durch Einwirkung von Elektrolyten metallisches Silber ausscheidet. Bei der Dialyse dieser Flüssigkeiten geht wohl Silbersalz wie Ammoniak durch die Membran, dagegen nicht eine Spur der färbenden Substanz, ein Beweis für die colloïdale Natur derselben. Die auf diese Weise gereinigte Flüssigkeit zeigt eine viel bedeutendere Beständigkeit als die ungereinigte, indem bei ersterer grössere Mengen von Elektrolyten zur Ausfällung nötig sind als bei letzterer. Tierkohle entzieht allen diesen Flüssigkeiten die färbende Substanz. Interessant ist endlich auch das von Muthmann beobachtete Verhalten zu Gummi arabicum. Mischt man nämlich die rote Flüssigkeit mit Gummilösung, so reisst derselbe, wenn er durch Alkohol gefällt wird, die rote Substanz mit sich. Beim Wiederlösen der Fällung in Wasser geht aber auch diese wieder in Lösung. Da ferner durch Analyse der Silbergehalt des aus der roten Flüssigkeit gefällten Körpers zu 98,81 %, also als fast reines Silber, gefunden wurde, ist kein Zweifel mehr, dass dieselbe das Hydrosol des Silbers enthält. Weiter möchte ich noch Arbeiten von von der Pfordten¹⁾ aus dem Jahre 1887 erwähnen, in welchen er Präparate beschreibt, die er als Silberoxydul oder als Salze desselben anspricht. Er beobachtete nämlich, dass eine mit wenig Silbernitratlösung versetzte, sehr verdünnte Lösung von weinsaurem Natrium bei tropfenweisem Zusatz verdünnter Natronlauge einen schwarzen Niederschlag gibt, der nach dem Absitzen, was sehr langsam geschieht, weder filtriert werden kann, da er teilweise durchs Filter geht, noch mit reinem Wasser gewaschen werden darf, da er sich dann grau färbt und an das Wasser einen Teil mit graugrüner Farbe abgibt. Er meinte, in diesem schwarzen Körper weinsaures Silberoxydul vor sich zu haben; in der That ist derselbe aber gewiss nichts anderes als ein Gemisch von Silberoxyd mit colloïdalem Silber, von dem das letztere mit reinem Wasser ein Hydrosol bildet. Dasselbe ist der Fall bei einem anderen von ihm gewonnenen Präparate. Beim Versetzen einer ammoniakalischen Silbernitratlösung, die kein überschüssiges Ammoniak enthält, mit einer konzentrierten Lösung von phosphoriger Säure bildet sich ebenfalls ein schwarzer Niederschlag, welcher beim Waschen auf dem Filter schliesslich teilweise vom Wasser und ebenso auch von verdünntem Ammoniak aufgenommen wird. Dass von der Pfordten durch Behandeln dieser Präparate mit Natronlauge ein Oxyd von der Formel Ag_4O erhalten haben will, will ich

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1407 und Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1458.

nur beiläufig erwähnen, ebenso dass ihm von Friedheim¹⁾ Fehler bei der Bestimmung nachgewiesen worden sind, wodurch diese Formel hinfällig wird. Es sind nun noch viele interessante Untersuchungen über das vermeintliche Silberoxydul angestellt worden, für die Vorgeschichte des colloidalen Silbers halte ich aber die Erwähnung der vorgenannten Arbeiten für genügend, so dass ich auf einige weitere Untersuchungen nach Beschreibung des colloidalen Silbers bei Betrachtung einiger dem Goldpurpur verwandter Körper kurz eingehen werde.

b) Untersuchungen Carey Leas über colloïdales Silber.

Im Jahre 1889 veröffentlichte der amerikanische Forscher Carey Lea einige Arbeiten, in welchen er eingehend die Darstellungsmethoden und die Eigenschaften des colloidalen Silbers beschreibt. Wie bekannt, kann ja das Silber aus seinen Salzen durch Ferrosulfat reduziert werden. Carey Lea²⁾ wendete nun an Stelle des Ferrosulfats das Ferronatriumdoppelsalz einer organischen Säure an und gelangte auf diese Weise zum colloidalen Silber und zwar zum festen Hydrosol desselben. Seine Vorschrift zur Darstellung desselben lautet folgendermassen: 200 ccm einer 10%igen Silbernitratlösung werden mit einem Gemisch von 200 ccm einer 30%igen Eisenvitriollösung mit 250 ccm einer 40%igen Natriumcitratlösung, welches durch 50 ccm einer 10%igen Sodalösung alkalisch gemacht worden ist, in der Kälte versetzt. Es entsteht auf diese Weise ein blaulilaer Niederschlag, welcher sich langsam absetzt und dann durch Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit und schliessliches Abfiltrieren von der Reduktionsflüssigkeit befreit werden kann, danach aber eine mehr stahlblaue Farbe annimmt. Durch Wasser bildet derselbe ein tief blutrotes undurchsichtiges Hydrosol, welches aber noch durch Eisensalze und Zitronensäure verunreinigt ist. Diese Elektrolyte können durch mehrmaliges Aufnehmen des festen Hydrosols in der gerade hinreichenden Menge Wasser und Wiederfällen mit wenig salpetersaurem Ammon (oder Ammoniumcitrat und -sulfat oder die entsprechenden Natriumsalze), bis kein Eisen mehr nachweisbar ist, nahezu vollständig entfernt werden. Das flüssige Hydrosol nimmt während dieser Behandlung eine mehr braunrote bis kaffeebraune Farbe an. Zur Analyse des Präparates hat Carey Lea endlich das

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2554.

²⁾ Americ. Journ. of Science [3] **37**, 476; **38**, 47.

in demselben noch enthaltene Ammonnitrat durch Waschen des festen Hydrosols mit 95%igem Alkohol entfernt, eine Behandlung, die das Hydrosol vollkommen in das Gel überführt. In der so vorbereiteten Substanz fand Carey Lea etwas über 97 % Silber, der Rest bestand aus Zitronensäure und Eisen. Dass nun das Präparat das Silber wirklich als Metall und nicht als ein Oxyd oder als Wasserstoffverbindung enthält, hat Carey Lea durch Erhitzen der Analysesubstanz auf hohe Temperaturen, wobei weder Sauerstoff noch Wasserstoff, höchstens ein wenig Kohlensäure entweicht, bewiesen. Auch beim Behandeln der Substanz mit Schwefelsäure konnte er keine Gasentwicklung bemerken. Dass aber auch die Zitronensäure nicht in bestimmtem stöchiometrischen Verhältnisse zum Silber steht, wurde ihm durch die stets wechselnde Menge derselben klar. Er hat aber weiter nachgewiesen, dass dieselbe auch nicht zum geringsten Teile mit Silber verbunden ist, und zwar hat er zu dem Zwecke die eben reduzierte, also noch ungereinigte Substanz auf einem Filter mit reinem Wasser behandelt, bis mehr als die Hälfte derselben vom Wasser aufgenommen war. Den Rest, welcher offenbar ganz unverändert, aber durch diese Behandlung von der Mutterlauge befreit worden war, hat er dann wiederholt mit Wasser eingedampft, bis alles colloïdale Silber in gewöhnliches graues Metall übergegangen war, wonach es sich zeigte, dass derselbe auch nicht die geringste Menge Zitronensäure mehr enthielt. Das rote flüssige Hydrosol des Silbers (dass wirklich ein colloïdaler Körper vorhanden ist, wird durch die Unfähigkeit desselben, durch die Membran zu diffundieren, bewiesen) lässt nun das Silber durch fast alle Stoffe, selbst Gummi arabicum, ausfallen. Die Salze wirken in dieser Beziehung nicht gleichartig, sondern die Alkali- und Ammoniumsulfate, -nitrate und -citrate schlagen das feste Hydrosol nieder, während die Schwermetallsalze ebenso wie die Säuren das Gel bilden. Die Säuren wirken insofern noch besonders kräftig, als sie bei genügender Konzentration sogar sofort graues Silber niederschlagen und sowohl das feste Hydrosol als das Hydrogel in gewöhnliches graues Silber umwandeln. Das feste Hydrosol besitzt eine blaue oder blauschwarze, das Hydrogel, wie es durch Salze entsteht, eine purpurbraune Farbe. Das letztere ist im stande, durch Behandlung mit bestimmten Salzlösungen, z. B. von Natriumborat, Kalium- und Natriumsulfat und Ammoniumsulfat, endlich auch durch Ammoniak, wieder in das Hydrosol überzugehen. Durch Anfeuchten des Gels mit verdünnter Natriumboratlösung und nachheriges Zufügen von viel Wasser entsteht das ursprüngliche

blutrote flüssige Hydrosol, während die anderen Salze mehr braune oder gelbrote Hydrosole erzeugen. Ersieht man schon aus dem bisher über das Silber Gesagten, dass man zu unterscheiden hat zwischen dem gewöhnlichen grauen Silber, welches nicht colloïdaler Natur ist, und dem colloïdalen Hydrosol und Gel, so hat uns Carey Lea noch eine andere Modifikation des Silbers kennen gelehrt, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird. Bei Anwendung eines anderen Ferrodoppelsalzes, des Kaliumnatriumferrotartrats zur Reduktion der Silbernitratlösung und starker Verdünnung der Reagenzien entsteht nämlich nicht das Hydrosol des Silbers, auch nicht gewöhnliches graues Silber, sondern ein Präparat, welches unter gewissen Bedingungen vollkommenen Goldglanz zeigt. Zu seiner Darstellung hat Carey Lea folgende Vorschrift aufgestellt: 200 ccm einer Silbernitratlösung von 10 % Gehalt werden mit 200 ccm einer 20%igen Seignettesalzlösung versetzt, und das Ganze mit 800 ccm Wasser verdünnt. Diese Lösung wird reduziert mit 107 ccm einer 30%igen Ferrosulfatlösung, die mit 200 ccm einer 20%igen Seignettesalzlösung versetzt ist, verdünnt mit 800 ccm Wasser. Der entstehende Niederschlag ist erst rot, wird aber allmählich schwarz und nimmt beim Eintrocknen, wenn er in dünner Schicht auf Glas oder Papier gebürstet wurde, den schönsten Goldglanz oder, wenn das Präparat länger mit Wasser gewaschen wurde, Kupferglanz an, es kommt also die Oberflächenfarbe des Körpers zum Vorschein. Nach Carey Leas Analysen enthält derselbe 97,8 bis 98,7 % Silber, der Rest besteht aus Ferritartrat. Es ist vielleicht dies dieselbe Modifikation des Silbers, welche schon Wöhler beim Erhitzen seiner roten Flüssigkeit, welche zugleich Ammoniak enthielt, sich an den Wänden des Gefäßes hat abscheiden gesehen. Die Gewinnung des Silberhydrosols ist nun nicht auf die Anwendung der vorher beschriebenen Darstellungsweise beschränkt. Carey Lea gibt in seiner dritten Abhandlung¹⁾ über allotropes Silber (1891) an, dass man es überall da, wo bei Reduktionen von Silberlösungen eine rote oder braune Farbe auftritt, als gegenwärtig anzusehen habe. Die so entstandenen Flüssigkeiten sind allerdings durch die Gegenwart von Elektrolyten sehr unbeständig und setzen bald ein Gel oder gar metallisches Silber ab. Es ist diesem Forscher aber gelungen, auch auf andere Weise beständige Hydrosole zu gewinnen. Wenn z. B. eine Lösung von 28 g Silbernitrat in wenig Wasser in eine Lösung von 40 g Dextrin

¹⁾ Americ. Journ. of Science [3] 41, 482.

und 40 g Natronhydrat in 2 l Wasser ganz allmählich eingegossen wird, so bildet sich zuerst zwar ein Niederschlag von Silberoxyd, derselbe verschwindet aber sehr bald und macht einer tiefschwarzen, in dieser Konzentration undurchsichtigen Flüssigkeit Platz, deren rote Farbe aber beim Eingiessen einiger Tropfen in Wasser sehr schön hervortritt. Beim Neutralisieren der stark alkalischen Flüssigkeit mit Mineralsäuren geht das in derselben enthaltene Hydrosol in das Gel über, ja sogar beim längeren Stehen derselben tritt oft spontane Ausfällung eines tiefroten Gels ein, und die überstehende Flüssigkeit behält nur eine hellziegelrote Farbe bei. Auch Salze wirken gelbildend ein und zwar kann man hier, wie bei dem vorher beschriebenen Silberpräparate, interessante Körper- und Oberflächenfarben beobachten. Wird z. B. die alkalische Flüssigkeit mit ganz wenig einer Lösung von Dinatriumphosphat versetzt, so bildet sich ein kupferroter Niederschlag, welcher nach längerem Waschen mit Wasser auf dem Filter eine tiefgrüne Farbe annimmt. Die kupferrote Substanz trocknet, in dünner Schicht auf Glas oder Papier gestrichen, mit metallisch grüner und die grüne Substanz mit dunkelgoldener oder kupferfarbener Oberflächenfarbe ein. Es erinnern in der Beziehung diese Präparate sehr an manche organische Farbstoffe. Die aus dem Hydrosol niedergeschlagenen Gele sind nun bei weitem nicht so reines Silber, wie das durch Ferrosalz gewonnene Hydrosol und die zugehörigen Gele, es enthalten dieselben vielmehr 8 bis 10% organische Substanz, welche auf keine Weise durch Waschen zu entfernen ist. Man hat deshalb in diesem Präparate ein Gemenge der beiden Colloïde Silber und Dextrin (oder auch ein Oxydationsprodukt des letzteren) anzunehmen. Auch durch Tannin lässt sich in alkalischer Lösung ein Hydrosol des Silbers gewinnen. Es werden zu dem Zwecke 24 g Silbernitrat in wenig Wasser nach und nach zu 72 ccm einer filtrierten 4%igen Tanninlösung mit 24 g Soda in 1200 ccm Wasser gelöst zugegeben. Das so entstehende Hydrosol ist noch beständiger als das durch Dextrin gewonnene. Auch hier tritt bei Neutralisation durch Säuren Gelbildung ein; das entstandene Gel kann aber manchmal durch Ammoniak zum Teile wieder peptisiert werden.

c) Untersuchungen von Prange über colloïdales Silber.

Im Jahre 1890 hat der niederländische Forscher Prange¹⁾ die Arbeiten von Carey Lea wiederholt und ist im wesentlichen zu den

¹⁾ Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 9, 125.

gleichen Resultaten gekommen wie dieser, nur ist es ihm gelungen, durch geringe Veränderung der Verhältnisse der Reagenzien zu einem noch reineren Silberpräparate zu gelangen. Seine Vorschrift zur Darstellung des Silberhydrosols, welche übrigens bei Lichtabschluss geschehen soll, lautet folgendermassen: Eine Lösung von 50 g Silbernitrat in 500 ccm Wasser wird in einem Cylinder versetzt mit 150 g Ferrosulfat in 500 ccm Wasser, gemischt mit 280 g Natriumcitrat in 700 ccm Wasser. Der entstandene, nach einer halben Stunde abgesetzte Niederschlag wird durch Abhebern von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und zur Darstellung des flüssigen Hydrosols erst mit wenig Wasser behandelt und dann von einer grösseren Menge aufgenommen. Es entsteht so ein tiefrotes Hydrosol, welches aber noch viel Eisensalz enthält. Das konzentrierteste Sol, welches Prange auf diese Weise darstellte, enthielt im Liter 4,75 g Silber, es war sirupdick und hatte die Farbe des Broms. Diese Hydrosole, die konzentrierten schneller, die verdünnteren langsamer, setzen mit der Zeit einen schwarzen Niederschlag ab. Fast alle Substanzen, auch fein gepulverter Quarz und Graphit, schlagen das Gel nieder, ein Vorgang, welcher mit Entwicklung von Wärme verbunden ist. Bei Ausfällung eines Hydrosols, das 1 Gramm Silber in 2,179 l enthält, durch eine konzentrierte Lösung von Ammoniumnitrat werden 250,98 cal und eines Sols, das 1 g Silber in 0,2258 l enthält, 126,73 cal frei, woraus zugleich die grössere Unbeständigkeit konzentrierterer Hydrosole zu erkennen ist. Bei der Dialyse der roten Flüssigkeit geht nur Eisensalz und keine Spur von Silber durch die Membran, ein Beweis für die colloïdale Natur des Silbers. Zur Vorbereitung des colloïdalen Silbers für die Analyse befreite Prange den nach der Reduktion entstandenen Niederschlag mit Hilfe eines Büchnerschen Trichters von der Reduktionsflüssigkeit, nahm denselben mit möglichst wenig Wasser auf, fällte wieder mit der gerade hinreichenden Menge Ammoniumnitrat und wiederholte diese Manipulation, bis kein Eisen mehr in der überstehenden Flüssigkeit nachweisbar war. Dann entfernte er das Ammonsalz mit 90%igem Alkohol, bis mit Nesslerischem Reagens kein Ammoniak mehr nachweisbar war und trocknete endlich die fein verteilte Substanz im Exsikkator. Durch diese Manipulationen wird auch hier das colloïdale Silber ganz in das Gel verwandelt. Es ist bläulichschwarz und gibt mit Quecksilber ein Amalgam. Durch Säuren wird, wie ja auch schon Carey Lea beobachtete, dasselbe in weisses Silber übergeführt, und zwar ist dieser Vorgang ebenfalls mit einer Wärmetönung verbunden: durch Schwefelsäure werden aus 1 g der

Substanz 59 bis 60 cal frei. Beim Erhitzen der Substanz verliert dieselbe 1,27% an Gewicht, durch Salpetersäure wird nicht alles gelöst, 0,69% bleiben als Fe_2O_3 ungelöst zurück, sie enthält demnach 98,04% Silber. Nach den Ergebnissen dieser Analyse kann also kein Suboxyd des Silbers, etwa von der Formel Ag_4O vorliegen; denn dieses müsste beim Erhitzen 3,56% an Gewicht verlieren. Ausserdem erhielt Prange aus 1,562 g Substanz beim Erhitzen im Kohlensäurestrom 1,5 ccm Gas und die Substanz hatte 0,038 g an Gewicht verloren. Wenn nun so viel Gramm Wasserstoff oder Sauerstoff abgegeben worden wären, hätten 431 ccm Wasserstoff oder 28 ccm Sauerstoff gefunden werden müssen. Es ist also die fragliche Substanz weder ein Hydrür noch ein Oxyd.

d) Untersuchungen von E. A. Schneider über colloïdales Silber.

Sehr eingehend mit der Reindarstellung des colloïdalen Silbers hat sich E. A. Schneider beschäftigt¹⁾. Weder Carey Lea noch Prange haben in ihren Hydrosolen reines colloïdales Silber in Händen gehabt. Schneider hat nun ein sehr einfaches Verfahren gefunden, einen Grad von Reinheit des Silberhydrosols zu erlangen, wie er grösser nicht zu erzielen sein dürfte. Nachdem er die Reduktion des Silbernitrates genau nach der Vorschrift von Carey Lea vorgenommen hatte, hat er das gewonnene feste Silberhydrosol zuerst durch Dekantieren und dann durch Absaugen mit einem geeigneten Filter an der Wasserstrahlluftpumpe von der Reduktionsflüssigkeit befreit. Durch Aufnahme dieses Produktes mit Wasser erhielt Schneider ein flüssiges Rohhydrosol, welches im Liter 17,034 g Silber und 0,362 g Eisen, also noch einen Eisengehalt von 2,12% auf Silber berechnet hatte. Diese Flüssigkeit versetzte er unter Umschütteln mit Alkohol, bis sich ein Niederschlag bildete, und setzte dann in dieselbe ein mit der Wasserstrahlluftpumpe verbundenes, poröses Thonfilter ein. Hierdurch wurde die Flüssigkeit eingesaugt, während die festen Teilchen des Silberhydrosols sich an der Aussenwand als schillernde Kruste absetzten. Wurden nach längerer Zeit die Poren des Filters auf diese Weise zu sehr verstopft, so hob er dasselbe heraus, liess die Luftpumpe noch einige Zeit gehen, bis das angesetzte Silber ganz trocken erschien, und nahm es dann mit Wasser auf. Durch diese Methode erlangte er ein flüssiges Hydrosol, welches im Liter 12,248 g Silber

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1281.

und 0,038 g Eisen enthielt; der Eisengehalt, bezogen auf Silber, betrug somit nur noch 0,31%. Ferner hat Schneider das Hydrosol des Silbers in ein Organosol und zwar in Aethylalkohol und ein solches in Glycerin überführen können¹⁾. Das erstere hat er nach zwei Methoden gewonnen, deren erste die gleiche ist, wie die von ihm zur Darstellung des Organosols in Alkohol vom Auroaurisulfid angewendete, nämlich Dialyse des Hydrosols in absoluten Alkohol. Er erhielt so ein Organosol, welches 99,30% Alkohol, 0,1746% Silber und 0,53% Wasser enthielt. Die zweite Methode besteht darin, das durch Fällen aus dem Hydrosol mit einer grösseren Menge Alkohol ausgeschiedene und mit einem porösen Thonfilter abgesaugte colloïdale Silber in absoluten Alkohol zu bringen, von welchem es vollkommen aufgenommen wird. Dieses Organosol hat meist eine vom Hydrosol abweichende Farbe. Bei genügender Verdünnung mit Alkohol ist es im durchfallenden Lichte tief chlorophyllgrün gefärbt mit einem bläulichen Stich, im auffallenden dagegen erscheint es stark braunviolett getrübt. Jedoch berichtet Schneider in einer späteren Mitteilung²⁾ auch von einem prächtig weinroten Organosol des Silbers, welches er nach 12tägiger Dialyse erhalten hatte. Aus dem Organosol des Silbers in Alkohol kann endlich durch Aetherzusatz das colloïdale Silber gefällt werden, und zwar ist es möglich, dieses feste Sol zu trocknen, ohne dass es in das Gel übergeht. Es stellt diese Methode wohl die beste Darstellungsweise eines festen und trockenen Sols des Silbers dar. Schneider hat nun auch die Farben des flüssigen Sols mit den nach Abdunsten des Lösungsmittels auf Glas zurückbleibenden Silberspiegeln verglichen und dieselben komplementär gefunden, eine Thatsache, welche ja schon Carey Lea wahrgenommen hatte. Das braune Hydrosol trocknet nämlich zu einem blauweissen Spiegel, das grüne Organosol dagegen zu einem goldgelben Spiegel ein. Das zweite von Schneider dargestellte³⁾ Organosol des Silbers wird gewonnen durch Versetzen des alkoholischen Organosols mit dem gleichen Volumen Glycerin und Abdunsten des Alkohols im Vakuum über Schwefelsäure. Dasselbe ist ausgezeichnet beständig; denn es zeigt auch nach mehreren Monaten noch keine Spur von Sedimentation. Schon mit dem unreinen Hydrosol des Silbers, welches ja noch Eisen an Zitronen- und Schwefelsäure gebunden enthält, hatte Schneider

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1166.

²⁾ Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 78.

³⁾ Zeitschr. anorg. Chem. **7**, 339.

Ausfällungsversuche mit Salzsäure angestellt¹⁾ und dabei gefunden, dass neben dem als Hauptmenge ausgefällten Gel des Silbers ziemlich viel Chlorsilber und zwar mit wachsender Menge Säure auch wachsende Menge desselben gebildet wird. Er wiederholte diese Versuche später mit dem reinen Hydrosol und fand, dass auch hier aber nur geringe Mengen Chlorsilber sich bilden, wodurch nachgewiesen ist, dass die Gegenwart des Ferrisalzes hauptsächlich an der Chlorsilberbildung schuld ist. Elektro-chemische Versuche²⁾ zeigten ihm aber zugleich, dass Chlorwasserstoff auch auf fein verteiltes Silber nach der Gleichung $\text{HCl} + \text{Ag} = \text{AgCl} + \text{H}$ wirkt und dass die Silberpartikelchen den gebildeten Wasserstoff auf sich anhäufen und erst nach und nach abgeben, so dass er nicht direkt nachgewiesen und gemessen werden kann.

e) Technisches Verfahren zur Gewinnung colloidalen Silbers.

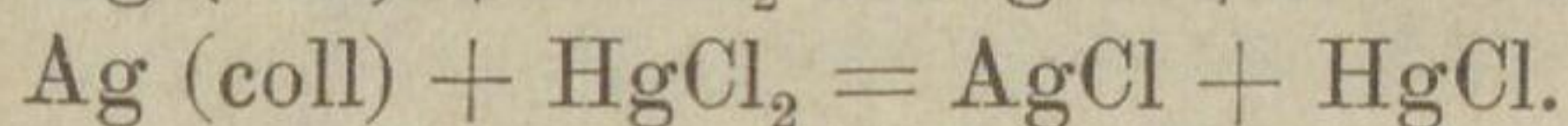
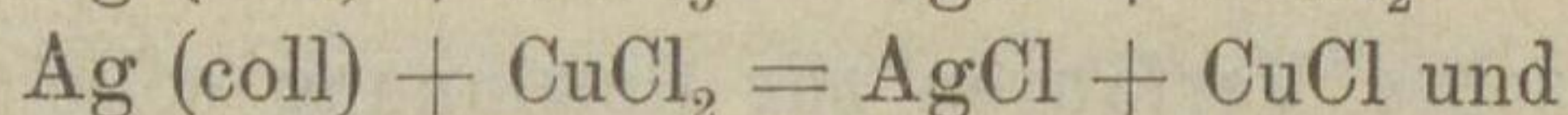
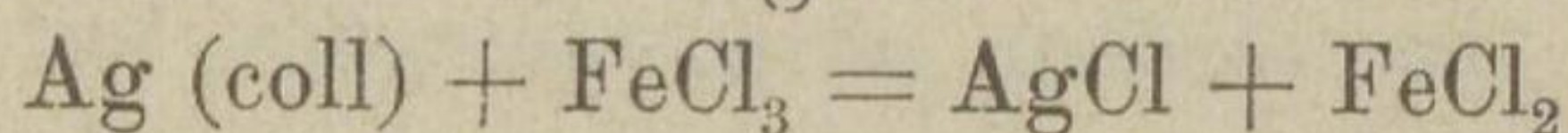
Auch technisch wird jetzt das colloidale Silber zum Zwecke medizinischer Verwendung gewonnen und zwar nach einer ähnlichen Vorschrift, wie sie Carey Lea vorgeschlagen hat. Es wird hier ein Doppelsalz des Silbers, gewonnen durch Versetzen einer Silbernitratlösung mit einem Ueberschuss von Ammoniumcitrat, durch die nötige Menge Ferrosulfatlösung reduziert. Es bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher nach Trennung von der Reduktionsflüssigkeit einigemal mit Ammoniumcitratlösung gewaschen und endlich mittels eines porösen Thonfilters abgesaugt wird. Die auf diese Weise gebildete, am Filter haftende halbtrockene Masse wird endlich im Vakuumexsikkator vollkommen zur Trockene gebracht. Das Präparat stellt in diesem Zustande schwarze, harte Brocken dar, welche oft einen goldigen, manchmal auch mehr bleiartigen Glanz auf der Oberfläche zeigen. Dieselben werden von Wasser mit tief kaffeebrauner Farbe unter Zurücklassung eines geringen schwarzen Bodensatzes aufgenommen. Dieses flüssige Hydrosol ist sehr haltbar, eine spontane Ausfällung allen Silbers tritt nie ein, jedoch bildet sich ganz langsam ein zunehmender Bodensatz sehr feinen, schwarzen und unlöslichen Silbers, wahrscheinlich infolge der Gegenwart geringer Mengen von Elektrolyten, welche von der Darstellung her noch vorhanden sind.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3370.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1440.

f) Untersuchungen E. v. Meyers und des Verf. über colloïdales Silber.

E. v. Meyer und ich untersuchten¹⁾ nun das Verhalten dieses flüssigen Silberhydrosols zu Elektrolyten in qualitativer und teils auch quantitativer Hinsicht. Das Resultat dieser Untersuchung sei im folgenden kurz zusammengestellt. Alle Elektrolyte bewirken in dem flüssigen Hydrosol eine Fällung und zwar erzeugen die Säuren und alle Schwermetallsalze (eingerechnet die Erdalkalisalze) und die Alkali- und Ammoniumsalze derjenigen Säuren, welche unlösliche Silbersalze besitzen, das Gel des Silbers. Nur die Chloride der Schwermetalle zeigen noch insofern ein besonderes Verhalten, als sie unter Bildung von hauptsächlich Chlorsilber neben wenig Silber zu Chlorüren reduziert werden. So finden z. B. folgende Reaktionen statt:



Die letztere Reaktion ist insofern noch von Interesse, als bei geringer Konzentration der Sublimatlösung sich nicht die Gele der betreffenden Chlorüre ausscheiden, sondern sowohl AgCl als HgCl ein flüssiges Hydrosol als milchige Flüssigkeit bilden. Alle Alkali- und Ammoniumsalze derjenigen Säuren, welche lösliche Silbersalze bilden, erzeugen aus dem flüssigen das feste Hydrosol des Silbers, wie ja auch schon Carey Lea an seinem Hydrosol bei Anwendung von Ammoniumnitrat, -sulfat oder -citrat und den entsprechenden Natriumsalzen beobachten konnte. Bei quantitativer Prüfung dieser Verhältnisse erkannten wir, dass von den das Gel des Silbers bildenden Salzen nur sehr geringe Mengen (ungefähr $\frac{1}{2}$ ccm) bei gleicher Konzentration des Silberhydrosols (25 ccm eines 0,1%igen Sols) und Anwendung normaler Salzlösungen zu dieser Umwandlung nötig sind, während von den das feste Hydrosol ausscheidenden Salzen viel mehr und zwar immer die gleiche Menge (14 ccm) zur Ausfällung erforderlich ist. Wir untersuchten dann, ebenfalls in quantitativer Hinsicht, die Einwirkung der Säuren auf das Silberhydrosol und konnten hiebei sehr interessante Gesetzmässigkeiten beobachten. Zunächst wurde diese Untersuchung so ausgeführt, dass zu dem Hydrosol von gleichem Silbergehalte tropfenweise die betreffende Säure von bekanntem Konzentrationsgrade, meist in normaler Lösung oder Bruchteilen derselben, zugegeben wurde. Konnte durch diese Versuche schon annähernd

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 56, 241.

eine indirekte Proportionalität zwischen der Menge der zuzusetzenden Säure, um gerade Ausfällung zu erzielen, festgestellt werden (wie Tabelle I zeigt), so erkannten wir auch den grossen Einfluss, den eine Veränderung des Verdünnungsgrades des Hydrosols in dieser Hinsicht ausübt, indem mit der Stärke der Verdünnung auch die Menge der gerade Ausfällung bewirkenden Säure zunimmt. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Anordnung des Versuches nicht geeignet war, diese Verhältnisse ganz scharf zu erkennen, da die Zeit der Einwirkung der Säuren nicht in Rücksicht gezogen worden war. Es erschienen deshalb schwache Säuren stärker, als sie eigentlich sind, da sie in grösserer Menge zugesetzt werden mussten, um Ausfällung herbeizuführen und infolgedessen die zuerst zugesetzten Tropfen viel längere Zeit einwirken konnten als bei starken Säuren, von denen wenige Kubikcentimeter genügten, diesen Erfolg zu erreichen. Diesem Uebelstande sind wir dadurch begegnet¹⁾, dass wir mit einem Male eine gewisse Menge Säure zum Silberhydrosol zufließen liessen und die Zeit beobachteten, nach welcher gerade Ausfällung eingetreten war. Wir zogen dann die Mengen Säure, welche in derselben Zeit gerade Ausfällung bewirkten, in Vergleich und konnten beifolgende Tabelle II aufstellen. Aus beiden Versuchsreihen kann man die Gesetze ableiten, dass die Menge der zuzusetzenden Säure unter gleichen Verhältnissen (Anwendung derselben Menge Silberhydrosol gleichen Gehaltes und äquivalenter Menge Säure) umgekehrt proportional ihrer Affinitätsgrösse ist, dass dieselbe ebenfalls in umgekehrtem Verhältnis steht zum Verdünnungsgrade sowohl der Säure selbst, als auch des Silberhydrosols. Bei allen diesen Ausfällungsversuchen zeigt sich eine eigenartige Farbenänderung des Silberhydrosols: das ursprünglich kaffeebraune Sol nimmt bei Einwirkung der Säuren nach und nach eine dunklere braunviolette Farbe an, die plötzlich in ein tiefes Grün umschlägt. Dann erst tritt Ausscheidung des Silbers ein. Eine ganz ähnliche Farbenwandlung hatte auch Muthmann bei seinen Versuchen der Einwirkung von Salzen auf die rote, nach dem Wöhler'schen Verfahren dargestellte Flüssigkeit beobachtet, ja schon Wöhler selbst hatte diese Grünfärbung beim Erhitzen seiner roten Flüssigkeit zum Sieden wahrgenommen. Ferner möchte ich noch auf eine andere Erscheinung, welche unter besonderen Verhältnissen bei diesen Ausfällungsversuchen auftritt, hinweisen, welche aber nach dem beim Goldpurpur über Gemische von Colloïden Gesagten nicht sehr merk-

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 57, 540.

Tabelle I.

I.	II.	III.	IV.	
Angewandte Säure	Hydrosol des Silbers 5 ccm mit 0,025 g Ag verdünnt mit	Verbrauch an Säure in Kubikcentimeter		
		Umschlag in Grün	Ausfällung	
1. Schwefelsäure $\frac{1}{5}$ normal	20 ccm aq	1,52	2,3)	
		1,65	2,1)	
		1,45	2,0)	
		2,25	3,05)	
dto.	45 ccm aq	2,00	2,90)	
		2,10	2,90)	
dto.	95 ccm aq	2,77	4,40)	
		2,80	4,65)	
dto.	195 ccm aq	5,25	6,85)	
		4,80	6,75)	
2. Ameisensäure normal	20 ccm aq	3,05	4,62)	
		2,80	5,08)	
		2,65	4,55)	
3. Monochloressigsäure normal	20 ccm aq	0,62	0,85)	
		0,65	0,95)	
		0,65	1,00)	
4. Trichloressigsäure normal	20 ccm aq	schwer zu beobachten	0,25	
5. Cyanessigsäure normal	20 ccm aq	—	0,80)	
		0,47	0,82)	
	0,48	0,77)		
	dto.	45 ccm aq	0,85	1,38)
		0,85	1,30)	
dto.	95 ccm aq	1,10	2,25)	
		1,30	2,05)	
6. Oxalsäure normal	20 ccm aq	0,78	1,20)	
		0,70	1,20)	
	dto.	45 ccm aq	1,30	2,22)
dto.	95 ccm aq	1,40	2,30)	
		2,10	4,10	
7. Malonsäure normal	20 ccm aq	1,48	2,40)	
		1,50	2,42)	
	dto.	45 ccm aq	2,28	2,93)
			2,28	3,78)
dto.	95 ccm aq	3,25	5,73)	
		3,07	5,69)	
8. Bernsteinsäure normal	20 ccm aq	9,40	16,10)	
		10,10	16,40)	
9. Weinsäure normal	20 ccm aq	2,90	3,70)	
		2,50	3,80)	

Tabelle II.

I.	II.	III.	IV.
Angewandte Säure	Hydrosol des Silbers 5 ccm mit 0,025 g Ag verdünnt mit	Mengen der zugesetzten Säure	Zeit, nach welcher Umwandlung eingetreten ist
$\frac{1}{10}$ normal Schwefelsäure	20 ccm Wasser	3 ccm	30 Sekunden
		2,8 ccm	45 "
			45 "
		2,6 ccm	55 "
			60 "
		2,4 ccm	70 "
65 "			
$\frac{1}{10}$ normal Schwefelsäure	10 ccm Wasser	1,8 ccm	30 Sekunden
		1,7 ccm	35 "
			40 "
		1,6 ccm	45 "
55 "			
60 "	75 "		
	70 "		
$\frac{1}{5}$ normal Schwefelsäure	20 ccm Wasser	1,5 ccm	30 Sekunden
		1,4 ccm	30 "
			45 "
		1,3 ccm	40 "
			40 "
1,2 ccm	50 "		
	55 "		
$\frac{1}{5}$ normal Schwefelsäure	10 ccm Wasser	1,0 ccm	20 Sekunden
		0,9 ccm	20 "
			30 "
		0,8 ccm	30 "
50 "			
$\frac{1}{2}$ normal Schwefelsäure	20 ccm Wasser	0,6 ccm	35 Sekunden
		0,5 ccm	35 "
			50 "
		55 "	
55 "	55 "		

Lottermoser, Ueber anorganische Colloide.

würdig, sondern vielmehr natürlich ist. Wird nämlich das Silberhydrosol mit sehr beständigen Colloïden, wie z. B. Eiweiss, Gelatine, Agar-Agar oder Gummi arabicum versetzt, so tritt durch Elektrolyte erst dann eine Fällung ein, wenn auch diese beständigen Colloïde gelatiniert werden. Das gegen Elektrolyte wenig beständige Silberhydrosol wird sonach durch das beständigere Colloïd geschützt, es nähert sich in seinen Eigenschaften dem letzteren. Durch dieselbe Thatsache wird auch der folgende Versuch erklärt: Bekanntlich wird ammoniakalische Silbernitratlösung durch Formaldehyd und andere organische Reduktionsmittel unter Spiegelbildung, also Abscheidung unlöslichen Silbers reduziert, setzt man dagegen Eiweisslösung oder Gelatine zu, so erkennt man, wie sich die ganze Flüssigkeit nur tiefbraun färbt und erst beim starken Erhitzen Silber, aber gemengt mit dem dann auch gelatinierten anderen Colloïd, abscheidet. Die Gegenwart des beständigen Colloïds verhindert den Uebergang des zuerst in colloïdalem Zustand entstehenden Silbers in unlösliches. Auf dem gleichen Prinzipie beruht auch die durch Carey Lea entdeckte Darstellung colloïdalen Silbers in alkalischer Lösung durch Gerbsäure und Dextrin. Das Alkali würde das Hydrosol des Silbers allein sofort gelatinieren, die Gegenwart des beständigen Colloïds verhindert aber diese Umwandlung. Wird aber das Alkali neutralisiert, so scheidet sich das Gel des Silbers, gemengt mit dem nun auch in den Gelzustand übergegangenen anderen Colloïd ab. Daher kommt es auch, dass Carey Lea es nicht vermocht hat, dieses Gel des Silbers frei von organischer Substanz zu erhalten. Ich habe schon einmal Gelegenheit gehabt, das Verhalten eines Hydrosols dem elektrischen Strome gegenüber zu beschreiben, ich möchte auch meine diesbezüglichen Beobachtungen am colloïdalen Silber nicht unerwähnt lassen. Schon Barus und E. A. Schneider¹⁾ haben elektrische Widerstandsbestimmungen sowohl mit dem flüssigen Hydrosol als auch dem trockenen Gel ausgeführt und gefunden, dass das colloïdale Silber ein fast vollkommener Isolator ist und die geringe Leitfähigkeit nur den unvermeidlichen Verunreinigungen des Hydrosols an Elektrolyten zuzuschreiben ist. Eine Fortbewegung des Colloïds tritt aber doch, wie ich an einem allerdings nicht ganz reinen, flüssigen Hydrosol beobachten konnte, ein. Es scheidet sich nämlich an der Kathode schwammiges, graues Silber ab, ein Vorgang, der sicherlich den Verunreinigungen zuzuschreiben ist, da bei dem nach Schneiders Vorschrift gereinigten Hydrosol diese Aus-

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 8, 278.

scheidung nicht zu beobachten ist. An der Anode aber, also durch Wanderung mit der negativen Elektrizität setzt sich ein schwarzbrauner Schlamm ab, der von Wasser in ein tiefgrünes flüssiges Hydrosol umgewandelt wird. Lässt man dagegen dieses schwarzbraune, feste Hydrosol an der Platinelektrode eintrocknen, so entsteht ein vollkommen dem metallischen Golde gleichender Ueberzug, welcher unter Wasser sich in gewöhnliches, weisses Silber umwandelt. Es entsteht auf diese Weise gewiss dieselbe wie von Carey Lea dargestellte goldglänzende Modifikation des Silbers. Was endlich das Verhalten des colloidalen Silbers zu metallischem Quecksilber betrifft, so hat, wie schon erwähnt, Prange das Gel desselben amalgamieren können. Aus dem flüssigen Hydrosol aber wird von Quecksilber, wie ja auch Zsigmondy an seinem Goldhydrosol beobachten konnte, keine Spur Silber aufgenommen. Nach monatelangem Stehen des Hydrosols über Quecksilber nimmt die Intensität der Farbe desselben nicht im geringsten ab.

g) Körper, welche früher für silbersuboxydhaltig angesehen wurden.

Ich muss nun noch einmal auf einige Arbeiten über Silber-suboxydulverbindungen eingehen, welche sämtlich Körper beschreiben, die nach unserer jetzigen Erkenntnis gewiss nichts anderes sind als Niederschläge schwarzen Silbers auf Oxyden oder Hydraten, welche sich also dem Goldpurpur an die Seite stellen lassen. Im Jahr 1857 veröffentlichte Rose eine Arbeit¹⁾ über die Einwirkung von Silberoxyd auf verschiedene Salze und hat da unter anderem auch die Reaktion desselben gegen Mangansulfat und Ferrosulfat studiert. In beiden Fällen bildet sich ein schwarzer Körper, den Rose für silbersuboxydhaltig hielt. So hat er einmal Silberoxyd in Mangansulfatlösung eingetragen und beobachtet, dass auf diese Weise das Silberoxyd in einen schwarzen Körper übergeht, welcher Mangan und Silber enthält, dessen Zusammensetzung aber verschieden ist, je nachdem kalte oder heisse Mangansulfatlösung angewendet wird. Am leichtesten bildet sich dieser Körper beim Behandeln einer ammoniakalischen Silbernitratlösung mit soviel Mangansulfatlösung, dass die Silberlösung in mässigem Ueberschusse bleibt. Rose hielt das schwarze Reaktionsprodukt für eine Verbindung von Ag_2O mit Mn_2O_3 , aller Analogie nach namentlich mit den von Pillitz analysierten Körpern, auf dessen Untersuchungen ich noch ausführlich einzugehen gedenke, handelt

¹⁾ Pogg. Ann. 101, 226.

es sich aber um ein Gemisch schwarzen Silbers mit einem Mangan-oxyd. Eine ganz analoge Reaktion findet bei der Einwirkung von Ferrosulfatlösung auf Silberoxyd statt, indem ebenfalls das letztere in einen schwarzen Körper verwandelt wird. Auch hier entsteht derselbe am besten beim Eintröpfeln einer mit Ammoniak behandelten Silbernitratlösung, bis sich das zuerst gebildete Silberoxyd gerade wieder gelöst hat, in eine zur vollkommenen Reduktion unzureichende Menge Ferrosulfatlösung. Diese Reaktion ist so charakteristisch, dass sie Rose zum Nachweise von Silber oder Ferrosalz vorgeschlagen hat; denn schon bei äusserster Verdünnung der Reagenzien entsteht eine tintenartige, schwarze Flüssigkeit. Auch dieses Reduktionsprodukt hielt Rose für silberoxydulhaltig, die Entstehungsweise desselben spricht aber auch hier für ein Gemisch schwarzen Silbers mit Eisenoxyd oder -hydroxyd.

Eine durch scharfe analytische Belege sehr wertvolle Arbeit stammt von Pillitz¹⁾ her. Dieselbe beweist die Nichtexistenz von Silberoxydul in einigen früher für solches angesehenen Präparaten. Es lassen sich alle früheren Litteraturangaben über Silberoxydul in den Satz zusammenfassen: sobald neutrale Silbernitratlösung in ein alkalisches, reduzierendes Medium gelangt, scheidet sich tiefschwarzes Silberoxydul aus. Pillitz hat nun einige solcher Körper analysiert.

Wenn zu einer Lösung von Antimontrioxyd in überschüssiger Kali- oder Natronlauge Silbernitrat zugefügt wird, so bildet sich ein Gemenge von Silberoxyd mit einem schwarzen flockigen Niederschlage, aus dem das erstere durch Ammoniak entfernt werden kann. Pillitz analysierte den schwarzen Rückstand und kam nach dem Ergebnisse der sehr verwickelten analytischen Operationen (es wurde die Substanz mit Quecksilber behandelt, um die vorhandenen freien Metalle von Verbindungen derselben zu trennen, und dieses im Vakuum abgedunstet und der Rückstand analysiert, dann wurde durch Erhitzen derselben im Wasserstoffstrome sowohl aus dem Gewichtsverluste als dem gebildeten Wasser der Sauerstoffgehalt bestimmt und endlich das Präparat noch nach gewöhnlichen Methoden analysiert) zu dem Resultat, dass derselbe aus einem Gemenge von metallischem Silber, Antimon und antimonsaurem Kalium besteht.

Beim Eingiessen einer Silbernitratlösung in eine alkalische mit Weinsäure versetzte Lösung von Antimontrichlorid sollte ebenfalls Silberoxydul entstehen. Pillitz trennte auch hier von dem Präparate durch

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 21, 27.

Ammoniak das gleichzeitig gebildete Silberoxyd und analysierte nach dem Trocknen den schwarzen Rückstand. Schon der Augenschein zeigte ihm hier, dass es sich nicht um einen einheitlichen Körper handeln konnte, es waren dem Präparate harte, durchsichtige Krystalle beigemengt, welche sich als $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ erwiesen. Die Analyse ergab weiter metallisches Silber und Antimon und eine bedeutende Menge Chlorsilber. Wie das vorige zeigte auch dieses Präparat je nach den Umständen der Darstellung eine wechselnde Zusammensetzung. Auch bei Reduktion von Silbernitratlösung mit einer Lösung von Zinnoxidul in Alkali oder mit alkalischer Zinnchlorürlösung entsteht neben Silberoxyd ein schwarzes Produkt, welches man früher für ein Suboxyd des Silbers angesehen hatte. Pillitz untersuchte dieses von Silberoxyd befreite Produkt und fand, dass dasselbe ein Gemenge von schwarzem Silber mit wasserhaltiger Zinnsäure darstellt, dem auch bei Anwendung von alkalischer Zinnchlorürlösung nur Spuren von Chlorsilber beigemengt sind. Ich habe diesen Versuch unter Anwendung alkalischer Zinnchlorürlösung und einer mit einem grossen Ueberschusse von Ammoniak und wenig Natronlauge zur Vermeidung der Bildung von Silberoxyd versetzten Silbernitratlösung wiederholt und kann die Resultate von Pillitz in jeder Beziehung bestätigen. Ich erhielt einen Körper, welcher im Durchschnitt 80,96% Silber und 16,67% Zinnoxid enthielt.

h) Silberpurpur, ein Analogon des Goldpurpurs des Cassius.

(Untersuchung des Verfassers.)

Es ist mir ferner auch gelungen, ein Hydrosol dieses zinnsäurehaltigen Präparates darzustellen, eine Thatsache, welche dasselbe dem Goldpurpur vollkommen an die Seite stellt, so dass man mit voller Berechtigung von einem Silberpurpur sprechen kann. Schon Zsigmondy wies am Schlusse seiner Abhandlung über den Goldpurpur auf die Existenz eines solchen colloidalen Silberpurpurs hin. Ich reduzierte eine Lösung von 5 g Silbernitrat, gelöst zu 50 ccm, welche mit 50 ccm einer 10%igen Ammoniumcitratlösung und Ammoniak bis zu schwach alkalischer Reaktion versetzt worden war, durch Eingiessen in eine Lösung von 4 g Zinnchlorür in wenig Wasser, welche unter Zusatz von 150 ccm einer 5%igen Ammoniumcitratlösung durch Ammoniak genau neutralisiert worden war, und erhielt auf diese Weise das feste Hydrosol des Silberpurpurs, einen schwarzvioletten feinen Niederschlag, welcher mit reinem Wasser genau wie das Hydrosol des Silbers ein tiefbraunes flüssiges Hydro-

sol gibt. Schon bei qualitativer Prüfung dieses Hydrosols, nämlich beim Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure, zeigt sich sein Zinngehalt. Nach der Analogie der Darstellungsweise dieses Hydrosols mit der des von Pillitz analysierten Körpers, ist schon der Schluss gewiss berechtigt, dass dieses Zinn als wasserhaltige Zinnsäure vorhanden ist. Es wird diese Annahme aber bewiesen durch eine von mir ausgeführte Synthese des Produktes aus dem Hydrosol des Silbers und dem nach Zsigmondy gewonnenen Hydrosol der Zinnsäure. Durch Mischen der beiden flüssigen Hydrosole im richtigen Verhältnisse und Ausfällen des festen Hydrosols durch eine geeignete Salzlösung, z. B. Ammoncitrat, bin ich zu genau demselben Körper mit gleichem Aussehen, gleichen Eigenschaften und gleichem Gehalte an Silber und Zinn gelangt. Es ist dies derselbe Weg des Beweises, den Zsigmondy zur Aufklärung der Zusammensetzung des Goldpurpurs eingeschlagen hat.

Einige andere von mir gewonnene Präparate enthalten unzweifelhaft die Metalle in colloïdalem Zustande und sind als Analoga des Goldpurpurs zu betrachten. Es ist zwar nicht gelungen, diese colloïdalen Metalle in freier Form zu gewinnen, ich zweifle sogar an der Möglichkeit, dieselben in reinem Zustande darstellen zu können, da sie entweder nicht existenzfähig oder doch zum mindesten sehr unbeständig sind, es ist mir aber geglückt, sie gemengt mit einem anderen sehr beständigen Colloïd, nämlich der colloïdalen Zinnsäure, zu erhalten.

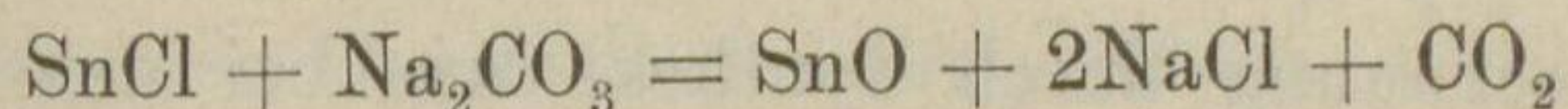
8. Quecksilber.

(Untersuchung des Verfassers.)

Von diesen Körpern ist zunächst das colloïdale Quecksilber von Interesse, welches ich im Jahre 1898 eingehend beschrieben habe¹⁾. Es lag natürlich zuerst nahe, zu versuchen, dasselbe auf analoge Weise darzustellen wie das colloïdale Silber. Diese Versuche sind missglückt, da Ferrosalze auf Quecksilberoxydulsalze nicht einwirken. Dann versuchte ich unter Zusatz beständiger Colloïde zur stark verdünnten Quecksilberoxydulsalzlösung eine Reduktion desselben zu colloïdalem Metall durch Phenylhydrazin, Traubenzucker, Acetaldehyd herbeizuführen; es entstand bei diesen Versuchen aber immer graues, gewöhnliches Quecksilber. In der qualitativen und quantitativen Analyse wird zum Nachweise und der Bestimmung von Quecksilber dieses aus seinen Salzen (hauptsächlich dem Chloride) in stark saurer Lösung beim Erhitzen reduziert in Form eines grauen Niederschlages, welcher

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 57, 484.

sich auch zu Metallkugeln vereinigen lässt. Ich versuchte nun unter Vermeidung eines grossen Säureüberschusses bei Anwendung von Quecksilberoxydulnitrat eine Reduktion durch Zinnchlorürlösung. Der Erfolg bestätigte meine Erwartungen. Es trat nämlich sofort eine tiefbraune Färbung ein, die mir die Gegenwart colloidalen Metalles verriet. Zugleich zeigte die Flüssigkeit vollkommen die Eigenschaften eines Hydrosoles, indem durch Säure- oder Salzzusatz Ausfällung eintrat. Ein Nachteil ist aber bei Anwendung gerade dieses Zinnoxidulsalzes zu verzeichnen: das bei der Reduktion entstehende Zinnchlorid wirkt nämlich rückwärts nach und nach auf das colloidale Quecksilber ein und führt es ganz analog der Einwirkung von Metallchloriden auf colloidales Silber teilweise in Quecksilberchlorür über, wobei ausserdem noch Gelatinierung eintritt. Zwar verzögert ein Zusatz beständiger Colloide, wie Eiweiss-, Gelatine- oder Gummilösung, diese Wirkung, doch konnte ich bis jetzt diese Methode der Reduktion (Anwendung reinen Zinnchlorürs) nicht technisch gebrauchsfähig machen. Um diesen Uebelstand zu umgehen, zog ich andere Zinnoxidulsalze in den Bereich meiner Versuche, verwendete z. B. zunächst Zinnoxidulsulfat, da dieses im Handel zu haben ist. Beim Einbringen der Quecksilbersalzlösung in die Lösung dieses Reduktionsmittels entsteht sogleich ein brauner, flockiger Niederschlag, welcher von reinem Wasser nicht aufgenommen wird, also ein Gel darstellt. Beim Behandeln desselben mit Ammoniumcitrat wird er aber schwarz und nimmt eine viel feinere Struktur an, er geht in das feste Hydrosol über; denn Wasser nimmt ihn mit tiefbrauner Farbe auf. Nach vielen Versuchen habe ich endlich als geeignetstes Reduktionsmittel das Zinnoxidulnitrat erkannt. Dasselbe gewann ich zuerst durch Wechselwirkung von Bleinitrat auf Zinnoxidulsulfat, doch lässt es sich bedeutend einfacher gewinnen, wenn man das gut ausgewaschene, also von Chlor befreite und nach der Gleichung



in der Siedehitze gewonnene Zinnoxidul in der gerade genügenden Menge verdünnter Salpetersäure löst. Die Reduktion wird in stark verdünnter Lösung vorgenommen und zwar lässt man unter Kühlung mit Wasser die Quecksilberoxydulnitratlösung in dünnem Strahle unter gutem Umrühren in die Zinnlösung einfliessen, wodurch eine tiefbraune undurchsichtige Flüssigkeit entsteht; durch Zusatz einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcitrat und schliessliche Neutralisation der Flüssigkeit unter Vermeidung von Erwärmung wird das Quecksilber als festes Hydrosol in Gestalt eines feinen schwarzen

Niederschlag ausgeschieden. Als die geeignetsten Verhältnisse der Reagenzien zur Darstellung des colloidalen Quecksilbers seien folgende angegeben: 15 g Quecksilberoxydulnitrat werden mit wenig Salpetersäure zu 250 ccm gelöst. Ferner werden 22 g, also mehr als das Doppelte der berechneten Menge, Zinnchlorür in 100 ccm durch Erhitzen mit 15 g Soda in 150 ccm in das Oxydul verwandelt. Dieses wird nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser in verdünnter Salpetersäure und zwar der gerade hinreichenden Menge (17,5 g konzentrierte Säure verdünnt mit 25 ccm Wasser) gelöst und die Lösung auf 125 ccm gebracht. Dann wird die Quecksilbersalzlösung in die des Zinnoxidulnitrates unter Umrühren eingegossen und die braune Flüssigkeit sofort mit einer Lösung von citronensaurem Ammon versetzt, welche gewonnen ist durch Neutralisation einer Lösung von 173 g Citronensäure in demselben Gewicht Wasser mit Ammoniak und Verdünnen der Lösung auf 450 ccm. Zur Neutralisation endlich wird eine 10%ige Ammoniaklösung angewendet. Nachdem sich der gebildete Niederschlag zu Boden gesetzt hat, was ungefähr $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde in Anspruch nimmt, entfernt man die überstehende Flüssigkeit durch Abhebern und saugt genau wie bei der Gewinnung des festen Hydrosols des Silbers die letzten Reste der Flüssigkeit mit einem porösen Thonfilter ab, worauf auch dieses Präparat im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Es besteht dann aus grauschwarzen, auf ihrer Oberfläche metallisch bleiartig glänzenden Stücken, welche mit Wasser ein tiefbraunes, flüssiges Hydrosol geben. Dasselbe ist, wie nach seiner Entstehung nicht wunderbarlich sein wird, zinnhaltig, wovon man sich beim Behandeln desselben mit konzentrierter Salpetersäure leicht überzeugen kann. Dass dieses Zinn nur als wasserhaltige Zinnsäure in dem Präparate enthalten sein kann, geht aus der Analogie seiner Bildungsweise mit der des Gold- und Silberpurpurs hervor. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung durch Synthese wie bei den letztgenannten Präparaten zu erbringen, ist leider nicht möglich, da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, vielleicht auch nicht gelingen wird, freies colloidales Quecksilber zu gewinnen. Trotzdem ist aber aus den oben auseinandergesetzten Gründen das durch Reduktion von Quecksilbersalzen mit Zinnoxidulsalzen erhaltene Produkt als Analogon des Gold- und Silberpurpurs anzusehen und kann als Quecksilberpurpur bezeichnet werden. Das tiefbraune, flüssige Hydrosol desselben ist nun, wahrscheinlich wegen ziemlich bedeutender Mengen darin enthaltener Elektrolyte, nicht so haltbar wie das des Silbers;

nicht selten kommt es vor, dass eine spontane Ausfällung des Gels in braunen Flocken stattfindet, so dass die überstehende Flüssigkeit ganz entfärbt wird. Im übrigen zeigt dasselbe, namentlich was sein Verhalten zu Elektrolyten betrifft, gleiche Eigenschaften wie das des Silbers. So wirken z. B. die reduzierbaren Metallchloride unter Bildung von Quecksilberchlorür ein. Eine Lösung von Quecksilberchlorid bildet in der richtigen Menge zugesetzt nach der Gleichung $-\text{HgCl}_2 + \text{Hg} = 2 \text{HgCl} -$ Kalomel, welches bei starker Verdünnung der Reagenzien im Zustande des flüssigen Hydrosols verbleibt.

Um ein möglichst reines, flüssiges Hydrosol zu erhalten, hat sich mir die Reinigungsmethode, welche Schneider für das Silber angegeben hat, als die zweckmässigste erwiesen. Zu dem Zwecke habe ich das Rohhydrosol auf etwas andere Weise dargestellt. 12 g Quecksilberoxydulnitrat werden auf 120 ccm unter Zusatz von wenig Salpetersäure gebracht. Diese Lösung wird eingegossen in eine solche von 6 g Zinnchlorür, welches auch vorteilhafter als Zinnoxidulnitrat (nach obiger Vorschrift dargestellt) angewendet werden kann, gelöst zu 120 ccm (unter Zusatz von wenig verdünnter Salpetersäure bei Anwendung von Zinnchlorür). Darauf wird die braune Flüssigkeit mit 15%iger möglichst carbonatfreier Natronlauge neutralisiert oder besser schwach alkalisch gemacht. Bei dieser Manipulation bemerkt man sehr bald die Bildung eines dicken, flockigen Niederschlages, der aber mit dem Momente der Neutralisation in einen feinen schwarzen übergeht. Derselbe wird nach dem Absitzen und nach Abhebern der überstehenden Lösung mit einem Thonfilter scharf abgesaugt, und dann mit Wasser aufgenommen. Dieses Rohhydrosol wird dann mit Alkohol gefällt, der Niederschlag wieder scharf abgesaugt und abermals mit Wasser aufgenommen. Das so gewonnene Hydrosol ist nun sehr arm an Salzen, also in dieser Beziehung rein. Freilich enthält es aber trotzdem immer noch Zinn, da die Zinnsäure als Colloïd sich vollkommen wie das Quecksilber selbst verhält.

9. Wismuth.

(Untersuchung des Verfassers.)

An die Darstellung dieses eben beschriebenen Präparates schliessen sich Untersuchungen an, welche ich über die Reduzierbarkeit anderer Metallsalze zu colloïdalem Metalle angestellt habe, nämlich der des Wismuts und des Kupfers. Im Jahre 1853 hat R. Schneider¹⁾ durch

¹⁾ Pogg. Ann. 88, 45.

Reduktion von 1 Molekul weinsaurem Wismutoxydkali mit 1 Molekul Zinnchlorür, welches mit Weinsäure und Aetzkalilösung bis zur neutralen Reaktion versetzt worden war, eine braune undurchsichtige Flüssigkeit erhalten, in welcher er „zinnsaures Wismutoxydul“ gelöst vermutete. Vanino und Treubert¹⁾ wiesen darauf hin, dass diese Flüssigkeit das Wismut als Metall höchst wahrscheinlich in colloïdalem Zustande enthalte, gestützt auf die Thatsache, dass durch Salzlösungen in dieser Flüssigkeit Ausfällung eintritt. Ohne die Arbeit von Schneider zu kennen und vor Veröffentlichung der Arbeit der letztgenannten beiden Forscher, habe ich nun Versuche zur Gewinnung des colloïdalen Wismuts analog denen zur Darstellung des colloïdalen Quecksilbers gemacht, und habe über dieselben im Jahre 1899 berichtet²⁾. In saurer Lösung üben Zinnoxidulsalze auf Wismutsalze auch in der Siedehitze keine Wirkung aus. Bei Anwendung eines Ueberschusses alkalischer Zinnchlorürlösung dagegen wird aus Wismutsalzen metallisches Wismut gefällt, eine Reaktion, die Vanino und Treubert zur quantitativen Bestimmung des Wismuts vorgeschlagen haben³⁾. Unter Vermeidung der Anwendung alkalischer Lösung des Zinnoxiduls habe ich versucht, in ammoniakalischer Lösung Wismutsalze durch Zinnchlorür zu reduzieren und bin auf diesem Wege zu colloïdalem Metalle gekommen. Zu dem Zwecke wird eine schwach salpetersaure Lösung von Wismutnitrat im Ueberschusse mit Ammoniumcitrat versetzt, wodurch nach vorübergehender Bildung eines weissen Niederschlages eine klare Lösung entsteht. Diese durch Ammoniak ziemlich stark alkalisch gemachte Lösung wird in eine mit Ammoniak neutralisierte Lösung von Zinnchlorür in zitronensaurem Ammonium eingegossen und zwar in dem Verhältnis, dass letztere der Berechnung $2 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{aq} + 3 \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{aq}$ nach in ziemlich bedeutendem Ueberschusse bleibt. Die Lösungen müssen sehr stark verdünnt angewendet werden, da sonst bei der Reduktion unlösliches Metall gebildet wird. Diese geht in der Kälte sehr langsam vor sich, sie wird deshalb durch Erwärmen der Flüssigkeit am vorteilhaftesten durch Einleiten von Dampf beschleunigt; beim Erhitzen mit einer Flamme setzt sich leicht an den von ihr getroffenen Stellen des Gefässes wegen der dort stattfindenden Ueberhitzung graues Metall an. Bei vorsichtiger Leitung der Reduktion bildet sich, nachdem die Flüssigkeit erst tiefbraun und undurchsichtig

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1072.

²⁾ J. pr. Chem. [2] **59**, 489.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1113.

geworden ist, ein ebenso gefärbter sehr feiner Niederschlag, welcher sich sehr langsam zu Boden setzt. Die Reagenzien habe ich in folgenden Verhältnissen angewendet: 10 g Wismutnitrat werden mit wenig Salpetersäure zu 50 ccm gelöst, mit 40 ccm einer 50%igen Ammoncitratlösung versetzt und mit Ammoniak stark alkalisch gemacht. Sodann werden 10 g Zinnchlorür in wenig Wasser gelöst, mit 40 ccm derselben Ammoncitratlösung versetzt und mit Ammoniak neutralisiert. Nach Eingiessen der Zinnsalz- in die Wismutlösung wird auf 1½ l verdünnt und die Lösung auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Ich machte nun die Beobachtung, dass bei Anwendung dieses Ueberschusses des Reduktionsmittels sich leicht die ursprünglich als festes Hydrosol ausgeschiedenen Teilchen zu Klumpen zusammenballen, welche nicht mehr von Wasser aufgenommen werden, dass aber unter Verwendung eines minimalen Ueberschusses der Wismutlösung (z. B. 10 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ auf 7 g käufliches Zinnchlorür, welches ja nie 100%ig ist) auch bei längerem Erhitzen diese Klumpenbildung nicht eintritt. Ja es ist unter diesen Verhältnissen nicht einmal notwendig, eine so starke Verdünnung anzuwenden. Löst man 10 g Wismutnitrat auf 50 ccm und macht die Lösung, nachdem man 40 ccm einer 50%igen Ammoniumcitratlösung zugefügt hat, mit Ammoniak stark alkalisch, und fügt zu dieser Lösung 7 g Zinnchlorür in wenig Wasser, nach Zufügen von 50 ccm derselben Ammoncitratlösung, mit Ammoniak neutralisiert, so gewinnt man auch ohne stärkere Verdünnung beim Erhitzen leicht das Hydrosol, ohne teilweise Coagulierung befürchten zu müssen. Man könnte nun aus diesem Verhalten den Schluss ziehen, dass die Reduktion nicht bis zu metallischem Wismut fortschreitet, sondern nur bis zum Oxydul desselben. Dass dem aber nicht so ist, haben mich folgende Versuche gelehrt. Wird nämlich die zur Darstellung von Wismutoxydul nötige Menge Zinnchlorür, d. i. auf 10 g Wismutnitrat 2,33 g Zinnchlorür, entsprechend der Gleichung: $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{SnO} = 2\text{BiO} + \text{SnO}_2$ angewendet und die Erhitzung solange fortgesetzt, bis sich der gebildete Niederschlag zu Boden gesetzt hat und in der überstehenden Flüssigkeit bei erneutem Erhitzen derselben keine weitere Reduktion eintritt, so müsste, wenn sich das Wismut als Oxydul im Niederschlage befände, alles Wismut aus der Lösung entfernt, folglich durch erneute Behandlung derselben mit Zinnchlorür keine Reduktion mehr wahrnehmbar sein. Dies ist aber nicht der Fall, es tritt vielmehr solange weiter Reduktion ein, bis die der Gleichung $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{SnO} = 2\text{Bi} + 3\text{SnO}_2$ entsprechende Menge Zinnchlorür verbraucht ist. Dieselbe Erscheinung ist bei Einhaltung der Vorschrift

R. Schneiders zur Darstellung des „zinnsauren Wismutoxyduls“ zu beobachten. Es sollen 16 g weinsaures Wismutoxyd, welches gewonnen worden ist durch Mischen heisser Lösungen von 5 Teilen Wismutnitrat mit 4 Teilen Weinsäure, wobei beim Erkalten das weinsaure Salz auskrystallisiert, durch Uebergiessen mit der 6 bis 8fachen Menge heissen Wassers und Zutropfen von wenig Kali- oder Natronlauge in Lösung gebracht werden. Diese Lösung, welche neutral oder höchstens schwach alkalisch reagiert, soll reduziert werden, nachdem man dieselbe auf 1 l gebracht hat, mit einer Lösung von 4 g Zinnchlorür, welche mit Hilfe von 12 g Weinsäure durch Lauge ebenfalls in neutrale Lösung gebracht und auf 200 ccm verdünnt worden ist, unter Erhitzen bis beinahe zum Sieden. Es entsteht so eine undurchsichtige braune Flüssigkeit. Das in derselben „gelöste“ „zinnsaure Wismutoxydul“ soll dann durch ein Salz, z. B. kohlsaures Natrium, ausgefällt werden. Zeigt diese Ausfällung schon die Gegenwart eines Colloids an, so erkennt man durch dasselbe Experiment, welches ich oben bei Reduktion in ammoniakalischer Lösung angab, dass es sich nicht um Wismutoxydul, sondern metallisches Wismut handelt. In der von dem Niederschlage abgegossenen Flüssigkeit entsteht durch erneuten Zusatz von neutraler Zinnoxidulsalzlösung abermals Reduktion. In der That treten auch ganz die gleichen Reduktionserscheinungen auf, wenn man von vornherein die zur Reduktion allen Wismuts nötige Menge (12 g) Zinnchlorür oder einen geringen Ueberschuss (15 g) anwendet. Als die besten Verhältnisse, das colloïdale Wismut zu gewinnen, möchte ich demnach folgende bezeichnen: 16 g Wismuttartrat werden auf die angegebene Weise in neutrale Lösung gebracht und die Lösung auf 1 l verdünnt. 15 g Zinnchlorür werden auf die ebenfalls beschriebene Art in neutraler Lösung auf 300 ccm verdünnt. Das Gemisch beider Lösungen wird zum Sieden über freier Flamme erhitzt. Um alles Wismut abzuscheiden, setzt man noch 200 ccm einer 20%igen Natriumtartratlösung unter erneutem Erhitzen hinzu. Es setzt sich dann das feste Hydrosol gut ab, während die überstehende Flüssigkeit nur ganz schwach braun gefärbt ist, und kann nach Abhebern der letzteren durch ein Pukallsches Filter noch weiter von derselben befreit werden. Wie ich schon aussprach, ist durch diese Untersuchung erwiesen, dass das Schneidersche „zinnsaure Wismutoxydul“ nichts anderes als einen Zinnsäurewismutpurpur darstellt. Es war dies der einzige Weg, einwandfrei diesen Beweis zu liefern. Durch Analyse oder irgend welche andere Untersuchung des fertig gebildeten Produktes, wie Vanino und Treubert es ver-

sucht haben, den Beweis für die Nichtexistenz des Wismutoxyduls in dem vorliegenden Präparate zu erbringen, ist nicht möglich. Zugleich wird hiemit auch die Existenz des Wismutoxyduls in dem neuerlich¹⁾ von R. Schneider beschriebenen Produkte, welches er durch Reduktion von Wismuthydroxyd mit der nötigen Menge Zinnoxidul in alkalischer Lösung nach der Gleichung $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{SnO} = 2\text{BiO} + \text{SnO}_2$ gewonnen hat, zum mindesten zweifelhaft. Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, dass es sich bei diesem Produkte um eine Art Purpur, d. h. Niederschlag eines Metalles auf einem Oxyde oder Hydroxyde, hier von Wismut auf Wismutoxyd, handelt. Dieser Purpur würde selbstverständlich dieselbe Zusammensetzung BiO und auch die von Schneider beschriebene Einheitlichkeit des Aussehens und alle übrigen Eigenschaften besitzen. Ich behalte mir vor, auf diese Frage noch einmal eingehend zurückzukommen, um sie vielleicht einer endgültigen Lösung zuzuführen. Die Trockengewinnung des festen Hydrosolles ist mit Schwierigkeiten verbunden. Zwar kann man dasselbe ebenso wie das colloïdale Quecksilber mittels eines porösen Thonfilters von dem grössten Teile der anhaftenden Reduktionsflüssigkeit befreien, doch ist es notwendig, eine immer noch viel von derselben enthaltende Paste im Vakuum zur Trockene zu bringen, um ein nur einigermaßen haltbares Produkt zu gewinnen, und selbst dann noch verliert dasselbe innerhalb einiger Wochen vollständig seinen Hydrosolcharakter, wird also von Wasser nicht mehr aufgenommen. Das frische Präparat bildet mit Wasser ein tiefbraunes undurchsichtiges flüssiges Hydrosol, welches sich Elektrolyten gegenüber ganz wie die anderen colloïdalen Metalle verhält.

10. Kupfer.

(Untersuchung des Verfassers.)

Ein weiteres Analogon zu diesen Körpern bildet endlich auch das colloïdale Kupfer²⁾. Es ist mir gelungen, auch dieses mit Hilfe von Stannosalzen zu gewinnen. Allerdings ist hiebei die Anwendung einer ammoniakalischen Lösung zur Reduktion von Kupfersalzen ausgeschlossen, da Ammoniak bekanntlich auf Kupfer einwirkt; es ist deshalb nötig, alkalische Lösungen anzuwenden, da andererseits in saurer Lösung die Reduktion eines Kupfersalzes nicht weiter als bis zum Oxydulsalz und in neutraler, welche man auch von den Stanno-

¹⁾ J. pr. Chem. **60**, 524.

²⁾ J. pr. Chem. [2] **59**, 489.

salzen unter Mithilfe von Natriumcitrat darstellen kann, wohl bis zur Bildung von metallischem Kupfer aber in krystallisierter Form geht. Wie mit Hilfe von weinsaurem Kaliumnatrium eine alkalische Cuprisalzlösung dargestellt werden kann, so gelingt dasselbe auch unter Anwendung von zitronensaurem Natrium. Wird diese Lösung mit einem Ueberschusse einer alkalischen Zinnchlorürlösung vorsichtig auf dem Wasserbade oder durch Einleiten von Dampf erhitzt, so kann man den Verlauf der Reduktion sehr gut verfolgen. Zuerst bildet sich in der Lösung eine milchige Trübung, welche bald gelb und rot und endlich schwarz wird. Es geht hier also die Reduktion in alkalischer Lösung über die Bildung von Kupferoxydul hinaus bis zum Kupfer. Der feine schwarze Niederschlag, welcher sich auf diese Weise bildet, wird von Wasser in ein rötlichbraunes flüssiges Hydrosol umgewandelt, ein Vorgang, den man namentlich dann gut beobachten kann, wenn man das feste Hydrosol mit Wasser auf einem Filter behandelt. Es geht dasselbe in diesem Falle, nachdem das Alkali ausgewaschen ist, mit der obenerwähnten Farbe als flüssiges Hydrosol durchs Filter. Dass metallisches Kupfer in diesem enthalten ist, kann man entsprechend der leichten Oxydierbarkeit dieses Metalls deshalb gut beobachten, dass sich bald die Oberfläche des flüssigen Hydrosols durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft grünlich und später gelb färbt. Die Durchführung dieser Reduktionsmethode zur Gewinnung des colloidalen Kupfers bietet aber Schwierigkeiten wegen der Notwendigkeit, einen grossen Alkaliüberschuss anzuwenden, welcher bei langem Erhitzen der Flüssigkeit den zuerst colloidal gebildeten Niederschlag unlöslich macht. Der Alkaliüberschuss ist aber notwendig; denn setzt man der Zinnsalzlösung, welche man mit Hilfe von Natriumcitrat neutral erhalten hatte, etwas mehr Alkali zu, so dass die Lösung schwach alkalisch reagiert, so bildet sich sofort eine weisse Trübung, die erst auf Zusatz von viel Alkali, also bis zur Bildung einer alkalischen Zinnoxidullösung, wieder verschwindet. Diesem Uebelstande habe ich durch Ersatz der Zitronensäure durch Weinsäure abgeholfen. Man wendet hier am besten folgende Verhältnisse an: 8,5 g Kupferchlorid werden in wenig Wasser gelöst, mit 16 g Weinsäure und dann nach und nach mit 30 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,365 d. i. 32,7%ig) versetzt. Diese tiefblaue schwach alkalische Lösung wird auf 1 l verdünnt. Sodann bereitet man eine Lösung von 15 g (also einem Ueberschusse, berechnet 11,5 g) Zinnchlorür mit 50 g Weinsäure, welche man nach und nach durch 85 ccm derselben Natronlauge schwach alkalisch gemacht hat, verdünnt zu 300 ccm und erwärmt das Ge-

misch beider Lösungen solange auf dem Wasserbade, bis der zuerst gebildete feine gelbe Niederschlag vollkommen schwarz geworden ist. Das feste Hydrosol in trockenem Zustande zu gewinnen, ist mir nicht gelungen, bei mehreren diesbezüglichen Versuchen ist es stets in das Gel übergegangen. Auch dieses Präparat enthält, wie es seiner Gewinnung nach nicht verwunderlich ist, Zinn und zwar aller Analogie nach als Zinnsäure beigemischt.

Bredigs Methode zur Gewinnung von Metallhydrosolen.

Eine sehr interessante Gewinnungsmethode einiger flüssigen Metallhydrosolen hat vor kurzer Zeit Bredig mitgeteilt¹⁾. Wie ich bei Gelegenheit der Beschreibung des Goldhydrosols erwähnte, hat Faraday durch elektrische Zerstäubung von Golddrähten in der Luft schön gefärbte Goldniederschläge auf Glas erhalten. Mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens zwischen Metalldrähten unter Wasser bei Anwendung eines Stromes von 30 bis 40 Volt Spannung und 6 bis 10 Ampère Stromstärke ist nun Bredig durch Zerstäubung der Kathode zu ganz reinen Metallhydrosolen gelangt und hat auf diese Weise die Hydrosolen des Platins, des Goldes und des Silbers gewonnen. Das Hydrosol des Goldes gleicht in allen Eigenschaften dem von Zsigmondy auf chemischem Wege dargestellten, das des Platins ist rehbraun gefärbt, und identisch mit dem nach der abgeänderten Zsigmondyschen Methode von mir gewonnenen, das des Silbers ist grünbraun gefärbt, liegt also in der Mitte zwischen der von mir und anderen Forschern beobachteten braunen und grünen Modifikation des flüssigen Silberhydrosols. Quecksilber wird dagegen durch den elektrischen Lichtbogen unter Wasser nur zu einer grauen Flüssigkeit zerstäubt, welche binnen einigen Stunden alles Metall absetzt, eine Thatsache, welche eine Stütze für die Ansicht bietet, dass höchst wahrscheinlich colloïdales Quecksilber für sich ohne gleichzeitige Gegenwart anderer Colloïde nicht existenzfähig ist. In neuester Zeit hat Bredig²⁾ durch seine Methode unter Anwendung luft- und kohlenstofffreien Wassers (sogenannten Leitfähigkeitswassers) auch das Hydrosol eines Metalles, welches unedler als Wasserstoff ist, nämlich des Kadmiums gewinnen können. Es stellt eine dunkelbraune Flüssigkeit dar, welche sich schon beim Stehen an

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1898, 951.

²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 32, 127.

der Luft, schneller beim Schütteln, oxydiert, bei Luftabschluss aber gut haltbar ist. Es wird wie alle colloïdalen Metalle aus dem Hydrosol durch Elektrolyte gelatiniert.

Halogenverbindungen der Metalle.

(Untersuchung E. v. Meyers und des Verfassers.)

An die Besprechung der Gewinnung und der Eigenschaften der freien colloïdalen Metalle schliesst sich naturgemäss die Beschreibung der colloïdalen Halogenverbindungen derselben an¹⁾. Durch Einwirkung der Halogene in gasförmigem oder gelöstem Zustande auf das Hydrosol des Silbers entstehen die Hydrosole der Halogensilber. Namentlich leicht ist auf diese Weise das Sol des Jodsilbers zu erhalten, und zwar durch Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung auf das Silberhydrosol, bis alles Silber gebunden ist, d. h. bis man mit Stärkepapier gerade die Jodreaktion noch nicht erhält. Ist man über diesen Punkt hinausgekommen, so kann man leicht durch Zusatz geringer Mengen des Silberhydrosols dieselbe wieder zum Verschwinden bringen. Namentlich bei starker Verdünnung des Silberhydrosols ist aber der Endpunkt der Reaktion durch einen scharfen Farbumschlag aus bräunlich in hellgelb leicht festzustellen. Das Hydrosol des Jodsilbers ist eine durchscheinende milchiggelb gefärbte Flüssigkeit, es ist ziemlich beständig, lässt sich z. B. zum Sieden erhitzen und längere Zeit im Sieden erhalten, ohne dass die geringste Spur eines Gels gebildet wird, so dass auf diese Weise der in dem Hydrosol enthaltene Alkohol entfernt werden kann. Bei längerem Stehen desselben tritt aber nach und nach Abscheidung eines Niederschlages ein, welcher sich, wie man an der zunehmenden Entfärbung der oberen Flüssigkeitsschichten beobachten kann, langsam zu Boden setzt; und zwar tritt diese Erscheinung bei dem zum Sieden erhitzten Hydrosol eher und schneller ein, als bei einem, mit welchem diese Manipulation nicht vorgenommen wurde. Der gebildete Niederschlag ist aber nur zu einem ganz kleinen Teile das Gel des Jodsilbers, zum grössten Teil lässt er sich durch einfaches Umschütteln wieder in das flüssige Hydrosol verwandeln. Durch alle Elektrolyte, selbst diejenigen, welche aus dem flüssigen Metallhydrosol das feste Sol abscheiden (wie Ammoniumcitrat), tritt Ausscheidung des Gels ein. Aber auch bei diesem unbeständigen Colloïd wirkt ein Zusatz sehr beständiger Colloïde (Eiweiss, Gelatine etc.) hindernd auf die

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 56, 247 und J. pr. Chem. [2] 57, 543.

Gelbildung durch Elektrolyte ein, und es gelang uns, auf diese Beobachtung eine Methode zur Gewinnung des festen und trockenen Sols des Jodsilbers zu gründen. Zu dem Zwecke wird das erwärmte Hydrosol des Jodsilbers mit dem flüssigen Sol der Gelatine versetzt und die Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet und eingetrocknet. Es entsteht so eine feste Gelatine, welche alles Jodsilber noch als Sol enthält; denn mit warmem Wasser ergibt es wieder die ursprüngliche gelbe Flüssigkeit. Es ist dieses Verfahren insofern von Wichtigkeit, als man die Wirkung des Jodsilberhydrosols, hemmend auf das Wachstum der Bakterien zu wirken, erkannt hat, und es aus diesem Grunde in der medizinischen Wissenschaft und zwar mit Erfolg anwendet. Auch die übrigen Halogenverbindungen des Silbers haben wir als Hydrosole auf ähnliche Weise als weisse, der Milch sehr ähnliche Flüssigkeiten gewonnen. Ihre Gewinnung ist aber insofern mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft, als dem käuflichen Chlor und Brom meist ihre Wasserstoffverbindungen beigemischt sind, die ihrerseits ausfällend sowohl auf das noch nicht umgesetzte Silberhydrosol, als auch auf das des Halogensilbers wirken. Wir versuchten nun, diese Präparate für die Photographie nutzbar zu machen; es ist uns dies aber bis jetzt noch nicht gelungen, und zwar aus dem Grunde, weil diese Hydrosole nur sehr geringe Mengen (meist 1%) an Halogensilber enthalten. Es ist aber keinem Zweifel unterworfen, dass unsere jetzt benützten photographischen Platten schon das Hydrosol des Bromsilbers enthalten; diese werden bekanntlich mit einer Gelatine behandelt, deren Silbernitratgehalt durch Bromkalium in Bromsilber umgewandelt worden ist. Diese Ansicht wird vollauf bestätigt durch eine Mitteilung, welche der holländische Forscher Lobry de Bruyn in einer Sitzung der „Wis- en natuurkundige Afdeeling der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam“ vom 25. Juni 1898 gemacht hat. Dieser Forscher hat nämlich beobachtet, dass beim Behandeln von Silbernitratlösung, welche ziemlich viel Gelatine enthält, mit Chlornatrium, Bromkalium und Jodkalium etc. kein Niederschlag eines Gels, sondern ein Gemenge von Hydrosolen der Gelatine mit denen des Chlorsilbers etc. entsteht. Bei Reduktion von Silbernitrat bei Gegenwart von Gelatine mit Formaldehyd konnte er sogar das Hydrosol des Silbers erhalten, ein analoger Versuch zu der von Carey Lea und mir ausgeführten Reduktion von Silberlösung bei Gegenwart beständiger Colloïde. In einer späteren Arbeit hat Lobry de Bruyn¹⁾ die Bildung von Colloïden in einem

¹⁾ Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 19, 236.
Lottermoser, Ueber anorganische Colloïde.

Medium sehr reiner Gelatine weiter verfolgt und hat eine ganze Reihe solcher Körper darstellen können. Es sind dies Sulfide, Hydroxyde, Kupfer- und Eisenferrocyanür, Mangansuperoxyd, Silberchromat und vor allen Dingen die Halogenverbindungen des Silbers, ja auch die Gewinnung von Gold- und Silbergelatine ist ihm mit Leichtigkeit gelungen, Präparate, welche in vollkommene Analogie zu den Purpursorten zu stellen sind. Bei diesen Untersuchungen, welche sich in erster Linie auf die Halogensilber erstreckt haben, ist dieser Forscher zu einer sehr verständlichen und einleuchtenden Ansicht über die Reifung der photographischen Platten, d. h. die Zunahme der Empfindlichkeit für Lichteindrücke, gelangt. Bekanntlich sind frisch gegossene Platten noch wenig lichtempfindlich und werden es erst durch längeres Lagern. Nach der Theorie von Luther soll diese Reifung bedingt sein durch Bildung des Subbromides des Silbers unter reduzierender Mitwirkung der Gelatinesubstanz. Lobry de Bruyn hat nun beobachtet, dass bei der Umsetzung von Silbernitrat in Gelatine mit Bromkalium die Masse erst ganz klar bleibt und dass dieselbe nach und nach immer opaker und undurchsichtiger wird, bis schliesslich sehr kleine Teilchen wahrnehmbar sind, ferner, dass diese Reifung um so langsamer eintritt, je mehr Gelatine vorhanden ist. Es ist dies ein vollständiger Beweis gegen die Luthersche Reifungstheorie, nach welcher gerade mehr Gelatine eine schnellere Reifung veranlassen sollte. Lobry de Bruyn hat auch eine vollständige Parallelität zwischen Lichtempfindlichkeit und Opakwerden der Gelatinemischung nachweisen können. Es ist deshalb auch durchaus nicht verwunderlich, dass die ohne Anwesenheit von Elektrolyten hergestellten Platten, welche ich auf ihre Lichtempfindlichkeit prüfte, dieselbe so gut wie gar nicht zeigten. Die sich nach und nach vollziehende Reifung wird gewiss durch die in der Mischung von der Umsetzung herrührenden Elektrolyte bewirkt.

Auch durch Behandlung des Quecksilberhydrosols mit den Halogenen (wobei ja die Gegenwart der Zinnsäure nicht störend wirkt) bin ich zu Flüssigkeiten, die die Hydrosole der Halogenquecksilberverbindungen enthalten, gelangt. Durch Chlorwasser wird z. B. bei vorsichtigem Zusatze desselben das Quecksilberhydrosol immer heller, bis es schliesslich milchartig weiss erscheint. Dieser Punkt kennzeichnet den Uebergang des Hydrosols des Quecksilbers in das des Quecksilberchlorürs. Bei weiterem Zusatz des Halogens entsteht endlich die farblose Lösung des Krystalloids Quecksilberchlorid. Durch die so angestellte Versuchsanordnung kann man also sehr leicht den

Uebergang des einwertigen in das zweiwertige Quecksilber beobachten. Auch das Hydrosol des Jodquecksilbers habe ich durch Behandeln des Quecksilbersols mit alkoholischer Jodlösung gewinnen können; doch ist dasselbe sehr unbeständig und setzt binnen kurzer Zeit das entsprechende Gel ab.

Anschauungen über die Natur der Colloïde.

(Zum Teil nach Versuchen des Verfassers.)

Was nun die theoretischen Anschauungen über die Natur der flüssigen Hydrosole betrifft, so sind dieselben entsprechend der grossen Schwierigkeiten der Aufgabe noch nicht vollkommen geklärt. Jedoch kann man wohl in Uebereinstimmung mit den Ansichten der meisten Autoren die Meinung aussprechen, dass es sich hierbei um Suspensionen feinsten Teilchen in Wasser handelt. Schon Faraday¹⁾ hat an seiner roten Goldflüssigkeit Versuche angestellt, um den Zustand des Goldes in derselben zu erkunden. Er liess zu dem Zwecke, wie ich schon kurz andeutete²⁾, durch eine Linse konzentriertes Sonnenlicht in die Flüssigkeit einfallen und konnte deutlich eine Trübung derselben wahrnehmen. Dasselbe Resultat ergab ihm auch eine Untersuchung des Goldrubinglases. Er kam daher zu der Ueberzeugung, dass das Gold als feine Suspension in der roten Flüssigkeit vorhanden sei. Später hat dann zuerst Hans Schulze³⁾ an seinen Hydrosolen des Arsen- und Antimontrisulfids Betrachtungen über den Zustand der in ihnen enthaltenen Körper angestellt und spricht die Ansicht aus, dass die Gele des Arsen- und Antimontrisulfids zu ihren Hydrosolen in ähnlichem Verhältnisse stehen, wie die verschiedenen Modifikationen des Phosphors und Schwefels zu einander. Er meint, dass, gerade wie diese wahrscheinlich aus verschiedenen grossen Molekular-komplexen zusammengesetzt sind, sich auch die zwei Modifikationen der colloïdalen Körper durch die Grösse dieser Komplexe unterscheiden, indem vielleicht dem Hydrosole ein kleinerer als dem Gele zukommt. Er ist ferner der Ueberzeugung, dass der Hydrosolzustand der primäre, der Gelzustand dagegen der sekundäre ist, da ja die Ausfällung eines Niederschlages (Geles) durch Schwefelwasserstoff aus Lösungen von Arsen- und Antimonverbindungen nur bei Gegenwart von Elektrolyten stattfindet, während bei Abwesenheit derselben oder Anwesenheit sehr

¹⁾ Pogg. Ann. 101, 383.

²⁾ Siehe p. 27.

³⁾ Siehe p. 17 und 18.

schwach wirkender Säuren, z. B. der Weinsäure, das Hydrosol in sein Recht tritt. Es ist dies eine Beobachtung, die sich auch Winsinger¹⁾ und Linder und Pikton²⁾ zur Darstellung von Hydrosolen von Metallsulfiden zunutze gemacht haben. Der erstere dieser Forscher weist in seiner Arbeit: *Recherches sur l'état colloïdal* darauf hin, dass die Absorptionsspektren opalisierender, d. h. etwas getrüebter Flüssigkeiten denen von Hydrosolen ganz ähnlich sind. Die Ansicht der meisten Forscher geht deshalb dahin, dass in dem Hydrosol keine wahre Lösung des Colloïds, sondern eine Suspension kleinster Teilchen desselben vorhanden ist, eine Ansicht, welche durch eine Methode, nach der einige Hydrosole entstehen, eine feste Stütze erhält. So hat Wright³⁾, wie schon erwähnt, das Hydrosol des Eisensulfids durch Anätzung seines Gels mit einer zur vollkommenen Lösung unzureichenden Menge Cyankalium und Behandeln des ungelösten Teiles mit Wasser erhalten und E. A. Schneider⁴⁾ auch durch teilweises Lösen des Gels und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser das Hydrosol des Ferrihydroxydes gewonnen. Es werden auf diese Weise die grösseren Molekülkomplexe durch Ablösen nach und nach verkleinert, bis sie den hinreichenden Grad der Kleinheit erreicht haben, um dauernd in reinem Wasser in Suspension zu bleiben oder ein Hydrosol zu bilden. Aus dieser Anschauung lässt sich zugleich auch der Schluss ziehen, dass die Hydrogele aus grösseren Molekülkomplexen bestehen als die entsprechenden Hydrosole. Ebenso erklärt es sich, warum bei Ueberführung des Hydrosols in das Gel durch Elektrolyte Wärme frei wird: es wurde zur Herbeiführung so feiner Verteilung der Materie Arbeit aufgewendet. Die Verfasser weisen dann auf die Analogie der Ausfällungserscheinungen durch Elektrolyte bei den Hydrosolen und den auf mechanischem Wege hergestellten Suspensionen hin und machen sich von diesen Erscheinungen folgende Vorstellung: Sie denken sich jedes Körperteilchen entsprechend seiner Wirkungssphäre mit einer Wasserhülle umgeben. Solange nun diese Wirkungssphären einander schneiden, bleibt der Hydrosolzustand oder die Suspension bestehen, sobald dies aber nicht mehr der Fall ist, tritt Gelbildung oder im anderen Falle Sedimentation der Suspension ein; und zwar tritt dieser Fall ein, wenn durch Zufügung von Elektrolyten oder durch Temperaturerhöhung des Hydrosols sich die Wirkungssphären der

1) Siehe p. 20.

2) Siehe p. 23.

3) Siehe p. 19.

4) Siehe p. 6.

kleinsten Teilchen verkleinern. Umgekehrt kommen bei successiver Zerkleinerung der Materie die kleinsten Teilchen gegenseitig in den Bereich ihrer Wirkungssphären, das Gel geht in das Sol über. Auf diese Analogie zwischen mechanischen Suspensionen und flüssigen Hydrosolen hat auch schon 1883 Ebell¹⁾ hingewiesen, nachdem er feine Aufschlemmungen von Ultramarin in Wasser untersucht hatte. Die tiefblaue, dem Auge klar erscheinende Flüssigkeit bleibt oft monatelang und sogar beim Filtrieren durch Papier unverändert; sie wird ebenso wie ein Hydrosol durch Elektrolyte ausgefällt. Nur zeigt dieselbe schon bei 1200-facher Vergrößerung unter dem Mikroskope Pünktchen, erweist sich also schon dem bewaffneten Auge als Suspension. Auch die quantitativen Untersuchungen der Ausfällungserscheinungen, welche von Meyer und ich²⁾ an dem Hydrosol des Silbers ausgeführt haben, zeigen eine vollkommene Analogie der Hydrosole mit mechanischen Suspensionen. Wir fanden, wie oben erwähnt wurde, die Gesetzmässigkeit, dass bei gleichen Verhältnissen des Hydrosols die Menge Säure, welche gerade Ausfällung bewirkt, umgekehrt proportional ihrer Affinitätsgrösse ist. Ganz die gleiche Gesetzmässigkeit hat auch Bodländer³⁾ gefunden, als er den Einfluss von Säuren auf die Sedimentation eines in mechanischer Suspension befindlichen Stoffes, des geschlemmten Kaolins, studierte. Eine merkwürdige Vorstellung von diesen Ausfällungsvorgängen hat sich J. Stark⁴⁾ gebildet. Er beobachtete nämlich bei der Pseudofällung, wie er diese Erscheinung nennt, ein Auftreten von Luftbläschen und glaubt infolge dessen, dass im Hydrosol das Colloïd gewissermassen an die in der Flüssigkeit gelösten Luft gefesselt sei und von ihr in Suspension gehalten werde, dass dann durch Zusatz eines Elektrolyten sich die Luft von den suspendierten Teilchen trenne, und dadurch Sedimentation einträte. Es ist dies eine Anschauung, welche in keiner Weise den Unterschied der Wirkung solcher Elektrolyten, die das Gel ausscheiden, von der anderer, die das feste Hydrosol bilden, zu erklären vermag. Mit Recht weisen auch Bredig und Coehn⁵⁾ darauf hin, dass diese Theorie in keiner Weise erklärt, warum Elektrolyte die Pseudofällung herbeiführen, während Nichtelektrolyte diesen Einfluss nicht ausüben. Ausser-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2429.

2) Siehe p. 46 u. 47.

3) Jahrb. f. Mineral. 1893, 2, 147.

4) Wiedemanns Ann. 65, 301 u. 68, 117 u. 618.

5) Zeitschr. phys. Chem. 32, 129.

dem hat noch Bredig bewiesen, dass auch in einem durch das Vakuum von aller gelösten Luft befreiten Hydrosol durch Elektrolyte die Pseudofällung eintritt. Eine sehr einleuchtende Ansicht über die Gelatinierung hydroxylhaltiger Hydrosole, welche Grimaux¹⁾ ausgesprochen hat, möge hier noch Platz finden. Er nimmt nämlich an, dass beispielsweise in den Hydrosolen der Kieselsäure und des Ferrihydroxydes die normalen Hydrate $\text{Si}(\text{OH})_4$ und $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ vorhanden seien, welche bei der Gelbildung und später erfolgenden Kontraktion des Gels unter successivem Wasseraustritt und Vereinigung mehrerer Moleküle in kompliziertere Molekülkomplexe übergangen, z. B. $2 \text{Si}(\text{OH})_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{Si}(\text{OH})_3 - \text{O} - \text{Si}(\text{OH})_3$ und $2 \text{Fe}_2(\text{OH})_6 = \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2(\text{OH})_5 - \text{O} - \text{Fe}_2(\text{OH})_5$ u. s. f. eine Annahme, welche sich mit der Beobachtung, dass stärkere Verdünnung des Hydrosols die Gelbildung verzögert, während Wärme dieselbe begünstigt, gut in Einklang bringen lässt.

In neuester Zeit (1900) hat W. Spring in einer ausführlichen Abhandlung: „Sur la floculation des milieux troubles“²⁾ seine Beobachtungen über die Gelbildung aus Hydrosolen und die Flockenbildung in feinen Suspensionen dargelegt. Dieser Forscher unterscheidet zunächst zwei Arten von colloidalen Lösungen, nämlich solche, die nach dem Eintrocknen im Vakuum einen matten, muscheligen Bruch des Rückstandes, welcher zerreiblich ist, zeigen; und solche, deren Rückstand glänzend, glasartig und von grosser Festigkeit ist. Die letzteren fasst er als leichtflüssige Gallerten auf, die nach und nach sich beim Verdunsten immer weiter zusammenziehen, bis ein lackartiges Häutchen übrig bleibt. Die anderen denkt er sich aus schon mehr unabhängigen Teilchen bestehend. Eine bestimmte Grenze zwischen beiden Arten existiert natürlich nicht. Er hat Proben der ersteren Art untersucht und gewann solche, indem er Mastix oder Gummi Gutti in Alkohol löste und diese Lösung in Wasser eingoss. Schon von Schulze, Winssinger und ihm selbst ist nun bei früheren Arbeiten festgestellt worden, dass das Ausfällungsvermögen der Salze in Bezug auf colloidale Lösungen sich nach der Art des Kations richtet, so zwar, dass solche mit höchster Wertigkeit desselben am energischsten ausfällend wirken. Neuerdings hat nun Spring feststellen können, auf welcher Ursache dieses Verhalten beruht. Zu dem Zwecke schichtete er vorsichtig die Colloïdlösung über die Lösung eines Elektrolyten mit gefärbtem Kation, so dass derselbe nur durch Diffusion

¹⁾ Compt. rend. 98, 1578.

²⁾ Archive des sc. phys. et natur. [IV] 10, 305.

wirken konnte. Nach einiger Zeit beobachtete er, dass die Flockenbildung schon weiter vorgedrungen war, als die gefärbte Lösung. Als er deshalb diese Schicht untersuchte, fand er, dass dieselbe noch keine Spur des Kations, wohl aber des Anion enthielt. Ferner konnte er in den gebildeten Flocken die Gegenwart des Kations nachweisen, welches durch Waschen nicht zu entfernen war, ein Zeichen dafür, dass zugleich mit der Ausfällung des Colloïds auch teilweise Hydrolyse dieses Salzes eingetreten war. Es setzt sich also das Ausfällungsvermögen derartiger Salze zusammen aus der Zusammenballung des durch Hydrolyse des mehrwertigen Salzes entstandenen Hydrates mit dem Colloïd und der Wirkung der hierbei freiwerdenden Säure. Natürlich können deshalb auch keine vergleichbaren Resultate der Ausfällung mit solchen Elektrolyten, die nicht hydrolisiert sind, also Lösungen, welche optisch leer sind, erhalten werden. Es hat sich Spring aus diesem Grunde auf die Untersuchung der Salze der Alkalien und die der Säuren beschränkt, und er hat da bei Anwendung von Lösungen gleicher Leitfähigkeit gefunden, dass alle Elektrolyte mit gleichem Kation (was natürlich auch die Säuren einschliesst) unabhängig vom Anion die gleiche Ausfällungsgeschwindigkeit besitzen. Es ist dies ein Befund, der in vollkommenem Einklange steht zu dem, welchen Schulze, Bodländer und E. v. Meyer und ich bei ihren Versuchen mit Säuren feststellen konnten. Spring hat aber weiter noch nachweisen können, dass in dem Bereiche seiner Untersuchungen die Ausfällungsgeschwindigkeit des Elektrolyten proportional der Wanderungsgeschwindigkeit des Kations ist, vorausgesetzt, dass das angewendete Salz keine chemische Wirkung auf das betreffende Colloïd ausübt.

Eine weitere Stütze für die Annahme des Suspensionszustandes der Colloïde in ihren Hydrosolen bieten Versuche von Linder und Pikton, welche dieselben mit allen von ihnen untersuchten Hydrosolen angestellt haben, dieselben unter Druck durch porösen Thon zu filtrieren. Sie haben dabei gefunden, dass sich nur die Modifikationen des Arsensulfids, gewonnen aus einer weniger als 2% Arsentrioxyd enthaltenden neutralen Lösung durch Schwefelwasserstoff, ferner das Kieselsäure- und Molybdänsäurehydrosol durch ein poröses Thonfilter filtrieren lassen, während alle übrigen Colloïde aus ihren Hydrosolen zurückgehalten werden, und die filtrierte Flüssigkeit keine Spur derselben enthält. Es müssen demnach die suspendierten Teilchen zu gross sein, um die Poren des Filters durchdringen zu können. Es kann deshalb auch nicht Wunder nehmen, dass die Colloïde unfähig sind, die Membran zu durchwandern.

Linder und Pikton haben auch diese Verhältnisse geprüft und dieselben bestätigt gefunden. Dass aber gewissen Colloïden doch eine geringe Diffusionsfähigkeit, wenn auch nicht durch eine Membran, innewohnt, haben sie konstatieren können an den Modifikationen γ und δ , also des nach Schulzes Vorschrift dargestellten Arsensulfids. Ja schon Graham hatte an einigen von ihm untersuchten Colloïden diese Fähigkeit, sehr langsam zu diffundieren, erkannt. Anders, z. B. bei Gegenwart von Salzen oder schwachen Säuren, zubereitete Hydrosole des Arsensulfids zeigen dagegen wie die anderen Colloïde diese Diffusion nicht, so dass hier gewiss von einem graduellen Uebergang von Suspension zur wahren Lösung geredet werden kann. Was nun die optischen Methoden zur Prüfung der Hydrosole auf ihren Suspensionszustand betrifft, so versagt in den bei weitem überwiegenden Fällen das Mikroskop auch bei Anwendung der stärksten Vergrößerung völlig. Linder und Pikton haben nur beim Hydrosol des Quecksilbersulfids und dem bei Gegenwart von saurem weinsaurem Kalium aus Arsenrioxyd gewonnenen Arsensulfidhydrosol Teilchen, welche sich in äusserst lebhafter Bewegung befanden, wahrnehmen können. Ja auch Bredig hat an seinen durch Zerstäubung von Metall gewonnenen Hydrosolen ¹⁾, deren Entstehung ohne Zweifel auf eine sehr feine Verteilung der Materie zurückzuführen ist, im Mikroskope keine Teilchen wahrnehmen können. Es ist also offenbar, dass diese Teilchen eine geringere Grösse als $0,5 \mu$ besitzen. Dass aber wirklich feine Teilchen vorhanden sind, beweisen optische Untersuchungen anderer Art. Zsigmondy ²⁾ nahm das in seinem Hydrosol enthaltene Gold als wirklich gelöst an (im Gegensatz zu Faraday), da er nie ein Hellerwerden der oberen Flüssigkeitsschicht, hervorgerufen durch Absetzen etwaiger Goldteilchen, wenn nur die Flüssigkeit genügend verdünnt war, beobachten konnte. Linder und Pikton haben nun das Tyndallsche Experiment auf alle die von ihnen untersuchten Colloïde angewendet, d. h. sie haben einen durch eine Linse konzentrierten Lichtstrahl durch die Flüssigkeit passieren lassen und haben denselben mit einem Nicolschen Prisma untersucht. Alle Colloïde, mit Ausnahme des mit Salzsäure versetzten Hydrosols der Kieselsäure und des der Molybdänsäure, bewirkten eine vollständige Polarisation dieses Lichtstrahles. Später hat auch Bredig diese Untersuchungen auf die Metallhydrosole ausgedehnt und konnte auch hier eine Polarisation

¹⁾ Siehe p. 63.

²⁾ Siehe p. 27.

feststellen. Prange dagegen hat bei Untersuchung seines nach dem Carey Leaschen Verfahren gewonnenen Silberhydrosols mit dem Tyndallschen Experiment keine Polarisation wahrnehmen können. Dieser Fall trat erst bei Zufügung einer äusserst geringen Menge eines Elektrolyten, also schon bei Beginn einer Ausfällung, ein. Er nimmt daher in seinem Hydrosol das Silber als wahrhaft gelöst an. Stoeckl und Vanino¹⁾ haben den Versuch von Prange nachgeprüft und haben dessen Resultat nicht bestätigen können. Sie konnten auch beim Silberhydrosol eine Polarisation des Lichtes und zwar eine elliptische wahrnehmen. Was die Farbe namentlich der Metallhydrosole betrifft, so weist schon Bredig darauf hin, dass infolge des grossen Lichtabsorptionsvermögens der Metalle diese Flüssigkeiten schon bei sehr geringem Gehalte in dicker Schicht ganz undurchsichtig sind. Stoeckl und Vanino erklären ihre Farbe dadurch, dass gewisse Strahlen von den feinen Teilchen zum Teil absorbiert, zum Teil reflektiert werden, somit also aus dem Spektrum des in unser Auge gelangenden Lichtes herausfallen, und wir die Empfindung einer Mischfarbe erhalten. Dieselben Forscher verurteilen in ihrer Abhandlung den Ausdruck colloïdale Lösung, wodurch in ihrem Sinne auch die Ausdrücke Hydrosol u. s. w. fallen würden, und wollen nur die Bezeichnung Suspension gelten lassen, wenn deren Teilchen auch noch so klein sind. Ich glaube aber, dass man den Namen Suspension für die auf mechanischem Wege durch Zerreiben und Schlemmen gewonnene feine Zerteilung der Materie in Wasser beibehält, dass man aber kein Bedenken zu tragen braucht, eine Zerteilung, welche auf chemischem oder elektrischem Wege, also durch bei weitem grössere Kräfte, erzielt worden ist, mit der Bezeichnung Hydrosol oder colloïdale Lösung zu belegen, wenn man sich nur ihres Zustandes bewusst bleibt. Nach Ostwald²⁾ nimmt die Materie eben in dieser grossen Zerteilung andere Eigenschaften als im gewöhnlichen Zustande an. In der That zeigen nach Coehn³⁾ die Hydrosole einen wenn auch geringen osmotischen Druck, während mechanische Suspensionen einen solchen nicht besitzen. Infolge dessen bewirken dieselben auch eine geringe Dampfdruckerniedrigung des Wassers. Tammann⁴⁾ hat 1887 an vielen Colloïden eine solche konstatieren können und schloss daraus auf ein sehr hohes Molekulargewicht derselben. Es lag nun nahe, auch die Raoult'sche

1) Zeitschr. phys. Chem. **30**, 98.

2) Zeitschr. phys. Chem. **22**, 289.

3) Zeitschr. Elektrochemie **4**, 63.

4) Mem. de l'Acad. St. Petersb. **35**, Nr. 9.

Methode der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung auf Colloïde anzuwenden, um, wenn das Raoult'sche Gesetz auch für diese Gültigkeit hat, deren Molekulargewicht zu bestimmen. Für organische Colloïde, wie Gallussäure und Tannin, ist dies von Paternò im Jahre 1889 geschehen, und er hat in Wasser das Molekulargewicht der Gallussäure 109mal so hoch gefunden als der einfachen Formel $C_7H_6O_5$ entspricht, und ein ähnliches hohes Molekulargewicht auch für Tannin erhalten, während er in Eisessiglösung die normalen Werte für beide Stoffe fand. Es ist dies ein Beweis dafür, dass der colloïdale Zustand mancher Körper nur auf bestimmte Lösungsmittel beschränkt ist, in diesem Falle auf Wasser, während sie sich in anderen Lösungsmitteln als Krystalloïde verhalten. Aus diesen Thatsachen leitet Paternò für die Natur der Hydrosole die Hypothese ab, dass dieselben den colloïdalen Körper gewissermassen in Aufquellung enthalten, und dass dieser in komplizierten Molekular-komplexen vorhanden sei, die nur unter Umständen in gewissen Lösungsmitteln disaggregiert werden. Die Raoult'sche Methode auch auf anorganische Colloïde anzuwenden, stösst bei manchen dieser Stoffe insofern auf Schwierigkeiten, als viele von ihnen beim Erhitzen ihres Hydrosols zum Sieden gelatiniert werden und alle in das Gel übergehen beim Gefrieren ihres Sols, wie Ljubawin¹⁾ nachgewiesen hat. Ich habe deshalb die Siedemethode auf ein sich bei dieser Temperatur nicht veränderndes und ein von Elektrolyten ganz freies Hydrosol, nämlich das der nach Zsigmondys Vorschrift dargestellten Zinnsäure angewendet und habe nicht die geringste Siedepunktserhöhung gegenüber reinem Wasser konstatieren können. Linder und Pikton haben ebenfalls bei ihren Versuchen an den Hydrosolen des Quecksilbersulfids und des Arsensulfids γ keine Gefrierpunktsdepression wahrnehmen können. Man muss deshalb annehmen, dass das Raoult'sche Gesetz für Colloïde keine Gültigkeit hat, oder dass das Molekulargewicht der in dem Hydrosol enthaltenen Colloïde sich dem Werte ∞ nähert, d. h. sich dasselbe in Aufquellung oder Suspension homogen in der Flüssigkeit verteilt befindet. Dieses Verhalten ist von Krafft²⁾ an organischen Colloïden, namentlich den Natriumsalzen der höheren Fettsäuren, sehr eingehend studiert worden, und hat ihm Gelegenheit zu interessanten Schlüssen über die Natur dieser Hydrosole gegeben. Ich möchte aber in dieser den anorganischen Colloïden gewidmeten

¹⁾ Journ. der russ. Ges. 1889, 397.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1584.

Arbeit nicht näher auf diese Untersuchungen eingehen. Sehr eingehende Untersuchungen zur Erforschung des Zustandes der Colloïde in ihren Hydrosolen haben Barus und E. A. Schneider angestellt¹⁾, wie ich schon früher ausgeführt habe²⁾. Sie haben ihre Erfahrungen am colloïdalen Silber gesammelt. Benutzt haben sie ein nach der Vorschrift von Carey Lea dargestelltes und teils durch Dialyse, teils durch starkes Absaugen des festen Hydrosols gereinigtes flüssiges Hydrosol. Sowohl dieses als auch das Gel haben sie auf den Widerstand gegen den elektrischen Strom geprüft und gefunden, dass dieselben fast vollkommene Isolatoren sind und die geringe Leitfähigkeit des flüssigen Hydrosols auf noch nicht entfernte Verunreinigungen zurückzuführen ist. Ich habe diese Angabe an einem nach Schneiders Vorschrift mit Alkohol gereinigten Hydrosol geprüft und habe sie vollkommen bestätigt gefunden. (Bei Anwendung von vier grossen Akkumulatoren als Stromquelle konnte am Milliamperemeter nur ein kaum merklicher Ausschlag der Nadel beobachtet werden.) Das colloïdale Silber verhält sich demnach in seinem Hydrosol wie Quecksilberdampf, welcher ja bekanntlich auch Isolator ist. Eine Wanderung der Teilchen tritt aber doch ein. Linder und Pikton³⁾ haben das Verhalten verschiedener Hydrosole zum elektrischen Strome 1897 studiert und haben gefunden, dass basische Colloïde, wie das Ferrihydrat, von der Anode abgestossen werden, also nach der Kathode wandern, während saure Colloïde und Elemente die umgekehrte Richtung einschlagen, so dass auf diese Weise sogar eine Trennung von Colloïden möglich ist und eine Nachahmung der Ionenwanderung stattfindet. Auch Stoeckl und Vanino ziehen in ihrer Arbeit das Verhalten der Hydrosole zum elektrischen Strome heran und weisen auf die Analogie der Colloïde zu mechanischen Suspensionen auch in dieser Hinsicht hin, indem sie die Resultate der Arbeiten von G. Wiedemann⁴⁾ und Quincke⁵⁾ „Ueber die Wanderung materieller Teilchen durch strömende Elektrizität“ in Vergleich bringen zu denen bei analogen Versuchen mit den Hydrosolen; denn diese letzteren Forscher haben gefunden, dass die materiellen Teilchen im Wasser sich negativ laden und infolgedessen nach der Anode wandern.

Auch ich habe mehrere hydroxylhaltige Hydrosole und die der

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 8, 278.

²⁾ Siehe p. 50.

³⁾ Journ. of the Chem. Soc. 71, 568.

⁴⁾ Pogg. Ann. 87, 321.

⁵⁾ Pogg. Ann. 113, 513.

Metalle auf ihr Verhalten zum elektrischen Strome geprüft und habe die Angaben von Linder und Pikton vollständig bestätigen können. Folgende kleine Tabelle soll dies veranschaulichen.

Es scheiden sich aus:

An der Anode	An der Kathode
Die Metallhydrosole und deren Verbindungen, z. B. Jodsilber	Ferrihydroxyd
Kieselsäure	Aluminiumhydroxyd
Zinnsäure	Chromhydroxyd
	Titansäure
	Thoriumhydroxyd

Keine Ausscheidung ist zu beobachten, nur eine Reduktion durch den an der Kathode auftretenden Wasserstoff, sichtbar gemacht durch Bildung einer blauen Lösung bei Molybdänsäure, Wolframsäure. Diese abweichende Eigenschaft der beiden Colloïde steht im vollen Einklange zu ihren übrigen schon besprochenen Eigenschaften. Es sind die einzigen gegen den Einfluss von Electrolyten vollständig widerstandsfähigen Colloïde.

Ein elektrisches Feld, erzeugt durch den Konduktor einer Holtzschen Elektrisiermaschine, und Röntgenstrahlen sind nach Springs¹⁾ Untersuchungen ohne jeglichen Einfluss sowohl auf Suspensionen als auf colloïdale Lösungen. Dagegen konnte er dieselben Wirkungen des elektrischen Stromes, welche Linder und Pikton und später ich selbst erkannt haben, nachweisen. Er hat 23 chemisch verschiedene Körper untersucht, von denen 17 nach der Anode und 6 nach der Kathode gewandert sind. Leider gibt er nicht an, was für Colloïde er in dieser Beziehung geprüft hat. Es ist aber kein Zweifel, dass das Resultat dasselbe, wie das von mir erhaltene, sein wird. Also stellt sich auch bei diesen Untersuchungen ein bemerkenswerter Unterschied zwischen einigen Colloïden als Hydrosole und mechanischen Suspensionen dar. Während durch den elektrischen Strom sich, wie ich schon hervorhob, alle letzteren negativ laden und somit zur Anode wandern, schlagen einige Colloïde den entgegengesetzten Weg ein.

Im engsten Zusammenhange mit dem elektrochemischen Verhalten dieser Colloïde steht auch der Einfluss, den dieselben auf einander ausüben. Beim Versuche, durch Mischen verschiedenartiger Hydrosole und nachheriges Ausfällen der Gele durch Salze Gelgemische

¹⁾ l. c. siehe p. 70.

zu gewinnen, fand ich, dass sich gewisse Hydrosole gegenseitig ausfällen, ohne dass der geringste Zusatz eines Elektrolyten gemacht worden wäre. Stellt man diese gewissermassen einander feindlichen Hydrosole in einer Tabelle zusammen, so findet man vollständige Uebereinstimmung mit der für das elektrochemische Verhalten aufgestellten, mit dem einen Unterschiede, dass die dort vereinzelt stehenden Molybdän- und Wolframsäuren in die Abteilung der Kieselsäure zu stehen kommen.

Untersucht man das durch solche Wechselfällung entstandene Gel, so findet man, dass in demselben beide Colloïde enthalten sind. Es wäre nun von grossem Interesse gewesen, festzustellen, welches die Mengenverhältnisse beider Colloïde in dem Niederschlage sind. Leider ist es mir aber nicht gelungen, trotz vieler auf verschiedene Weise angestellter Versuche, diese Frage zu beantworten, und zwar aus mehreren Gründen. Zunächst stiess diese Untersuchung auf grosse experimentelle Schwierigkeiten. Papier oder Watte als Filter zu verwenden, um die gelatinösen Niederschläge zurückzuhalten, ist unbedingt zu verwerfen, da die Cellulose ausfällend auf die noch als Hydrosole vorhandenen Colloïde wirkt. Von diesem Verhalten der Cellulose kann man sich leicht überzeugen, wenn man durch dieselbe z. B. reines Ferrihydroxydhydrosol filtriert: die Cellulose färbt sich tiefbraun, und es ist unmöglich, auch durch langes Waschen mit Wasser das Eisen daraus zu entfernen, es ist durch die Cellulose in das Gel übergeführt worden. Als einziges Mittel, diese Fehlerquelle zu beseitigen, bot sich die Anwendung von Glaswolle. Aber auch hier hatte ich mit Schwierigkeiten zu kämpfen. Filtriert man bei gewöhnlichem Druck, so verstopft sich bald das Filter vollkommen, und bei Anwendung der Wasserstrahlluftpumpe wird sehr häufig, nachdem man zuerst ein ganz klares Filtrat erhalten hatte, plötzlich der Niederschlag mit durchgezogen. Bei vorsichtig geleiteter Operation liessen sich zwar alle diese Schwierigkeiten überwinden, es sind aber andere Gründe vorhanden, welche das Problem unlösbar machen. Ich beobachtete nämlich, als ich ein eben in der Kälte bereitetes Gelgemisch von Kieselsäure und Ferrihydroxyd abzufiltrieren suchte, dass zuerst ein klares, aber durch das Hydrosol des Ferrihydroxydes noch bräunlich gefärbtes Filtrat entstand, dass aber nach kurzer Zeit durch nachträgliche Gelbildung sich Flocken ausschieden; ferner bemerkte ich bei einem analogen Versuche, dass wohl ungefähr 10 ccm des Filtrats von Ferrihydrosol gefärbt waren, später aber die Farbe der ablaufenden Tropfen immer heller und bald farblos wurde, obgleich noch kein

Waschwasser nachgegossen worden war; ein Zeichen dafür, dass der Niederschlag selbst gelbildend auf das noch im Solzustande befindliche Colloïd wirkt. Endlich hatte ich auch Gelegenheit, zu beobachten, dass umgekehrt ohne erkennbare Ursache das entstandene Gel sich wieder in den Solzustand zurück verwandeln kann. Beim Absaugen einer Probe hatte sich das Filter, nachdem schon ein wasserhelles Filtrat erhalten worden war, so verstopft, dass ich die Filtration unterbrechen musste. Als ich am anderen Morgen dieselbe fortsetzen wollte, bemerkte ich, dass sich das Trichterrohr mit einer tiefbraunen, klaren Flüssigkeit gefüllt hatte, ein Zeichen dafür, dass wieder ein Teil des Ferrihydroxydes in den Solzustand übergegangen war. Selbstverständlich macht ein so unberechenbares Verhalten des gebildeten Gels eine quantitative Bestimmung der in demselben enthaltenen Bestandteile unmöglich. Das einzige, was ich in dieser Beziehung aussprechen kann, ist, dass sehr wenig von dem Eisenhydroxydsol genügt, um viel von dem Hydrosol der Kieselsäure zu gelatinieren. So fand ich, dass beim Mischen von 20 ccm Kieselsäurehydrosol, die 0,144 g SiO_2 enthielten, mit 20 ccm Ferrihydroxydsol, die 0,0810 g Fe_2O_3 enthielten, die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit noch stark braun gefärbt war, und dass selbst bei Anwendung von nur 10 ccm derselben Eisenlösung auf 20 ccm Kieselsäure die überstehende Flüssigkeit noch deutliche Färbung von Eisen zeigte. Die vorher erwähnte Eigenschaft des durch Wechselfällung aus Kieselsäure und Eisenhydroxyd entstandenen Gels, wieder teilweise spontan in den Solzustand überzugehen, wird verständlich durch die Möglichkeit, durch gewisse Stoffe dieselben zu peptisieren. So bildet ein äusserst geringer Zusatz von Natriumcarbonat, Ammoniak und Natronlauge beim Erwärmen des Gels das Sol zurück. Es ist gewiss nicht unmöglich, dass bei dem erwähnten unvorhergesehenen und dort unerwünschten teilweisen Uebergange des Gels in den Solzustand in der Atmosphäre des Arbeitsraumes enthaltene Spuren von Ammoniak diese Wirkung hervorgebracht haben. Diese Beobachtung ist zugleich auch von grossem Interesse, weil dadurch ein Vorgang, welcher in der Porzellan- und Steingutfabrikation mit so grossem Erfolge angewendet wird, dem Verständnisse näher tritt. Dort wird nämlich die plastische Thonmasse, welche nur wenig wasserhaltig ist, dadurch in eine leicht fliessende trübe Flüssigkeit verwandelt, dass man dieselbe mit einer sehr geringen Menge Natriumcarbonatlösung durchknetet. Es wird dadurch möglich, in Gipsformen Gefässe zu giessen, welche man durch Kneten der plastischen Masse in der Art nicht herstellen könnte, wobei zu-

gleich auch ein starkes Schwinden wegen des ganz geringen Wassergehaltes der verflüssigten Masse nicht eintritt. Dieser Wassergehalt wird von den Gipsformen aufgenommen, und die eingegossene Flüssigkeit erstarrt durch den Wasserverlust in kurzer Zeit. Wollte man mit Wasser allein eine giessbare Masse erhalten, so müsste man ungefähr die 300fache Menge bezogen auf das Volumen der Sodalösung anwenden, eine Menge, die natürlich beim Trocknen ein ungeheures Schwinden der Gefässe bedingen würde. Die Erscheinung der Verflüssigung der Thonmasse hat sicherlich keine andere Ursache, als die durch den Zusatz des Natriumcarbonates bewirkte Peptisierung der kieselsauren Thonerde.

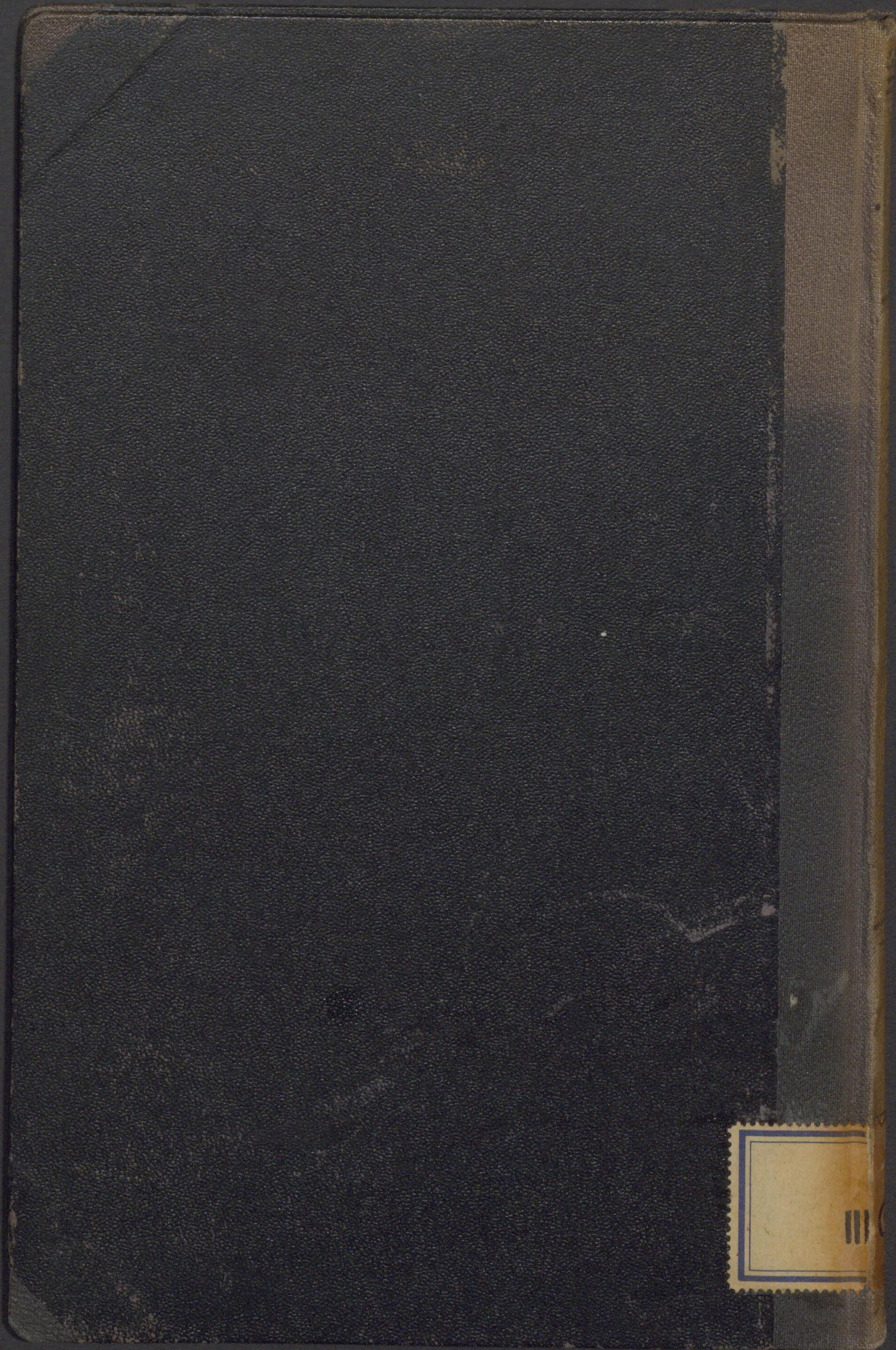
Endlich sei noch einiger sehr umfangreicher und interessanter Arbeiten gedacht, deren Ergebnisse ihr Autor van Bemmelen teils in der Zeitschrift für anorganische Chemie, teils auch im Journal für praktische Chemie veröffentlicht hat. Da er sich in diesen aber fast ausschliesslich mit der Natur des aus seinem Hydrosol gefällten Körpers, des Hydrogels, beschäftigt, und zwar hauptsächlich auf das Verhältnis des Wassers zum Gel, d. h. die Entwässerung und Wiederwässerung desselben, so würde es weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen, wollte ich näher auf diese mit grosser Schärfe geführten Untersuchungen eingehen. Doch möchte ich wenigstens einige Stellen anführen, welche sich auch mit dem Hydrosol und dessen Uebergang in das Hydrogel beschäftigen (die Versuche wurden nur an der Kieselsäure angestellt). van Bemmelen sagt in der einen seiner Abhandlungen ¹⁾, dass das Hydrosol bei seiner Verwandlung in das Hydrogel einen graduellen Uebergang von einer Flüssigkeit zu einem festen Körper bedeute, d. h. eine allmähliche Trennung einer gelösten Substanz von ihrem Lösungsmittel, derart, dass die erstere eine Reihe von Zuständen zwischen flüssig und fest durchgeht. Schon das Hydrosol zeige, wie durch das Tyndallsche Experiment bewiesen worden sei, einen Anfang dieser Trennung, ohne dass das Mikroskop Teilchen erkennen liesse. Die bei der Bestimmung des Molekulargewichtes von Hydrosolen erhaltenen Werte bewiesen, „dass die Teilchen nicht in Lösung sind, sondern besondere flüssige Gebilde von Molekülen oder Molenkomplexen darstellen, welche den Gesetzen der in kristalloïder Lösung sich befindenden Moleküle nicht gehorchen“ (d. h. sie bewirken sehr geringen oder keinen osmotischen Druck, geringe oder keine Dampfdruckerniedrigung, also auch geringe oder keine Ge-

¹⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 13. 303.

frierpunktsdepression, ferner besitzen sie ein sehr niedriges Diffusionsvermögen und ihr elektrisches Leitvermögen ist sehr klein oder gleich Null). Der Uebergang des Hydrosols in das Gel bedeute dann eine weitere Trennung des Wassers von den Teilchen des Colloïds. Das Wasser im Gel sei aber gebunden, „jedoch nicht chemisch, sondern auf eigentümliche Weise absorbiert in den Interstitien des Colloïdalgebildes“. Er denkt sich nämlich das Hydrogel als ein Zellgewebe, in dem die Zellwände durch das Colloïd gebildet werden, während in den Hohlräumen in und um den Zellen das Wasser eingeschlossen und mit verschiedener Kraft festgehalten wird.

Aus dieser möglichst gedrängten Uebersicht aller mir zugänglichen Arbeiten, sowie eigener Untersuchungen über anorganische Colloïde, wird man ersehen haben, wieviel sowohl in rein chemischer, als auch in physikalisch-chemischer Beziehung über diesen Gegenstand gearbeitet worden ist und wie weit unsere Kenntnis dieses gewiss schwierigen Kapitels der Chemie schon vorgedrungen ist. Man wird sich aber zugleich nicht verhehlen können, dass noch gar manche Lücke auszufüllen und vielleicht noch manches schwierige Problem zu lösen sein wird, ehe man zur vollständigen Klarheit in diesem Gebiete gelangt sein wird.





III C