Kalorimetrische Beobachtungen bei der gegenseitigen Ausfällung von Eisenoxyd- und Silberhydrosol.

Von

FR. DOERINCKEL.

Mit 1 Figur im Text.

Im Anschluß an eine früh Arbeit,¹ in der ich die Koagulationswärme in Abhängigkeit von der Konzentration des Hydrosols und des Koagulationsmittels maß, schien es mir wünschenswert zu sehen, ob auch die gegenseitige Ausfällung von Kolloiden von einer Wärmetönung begleitet sei, da meines Wissens eine Untersuchung in dieser Richtung noch nicht angestellt worden ist.

Es war zunächst notwendig, zwei entgegengesetzt geladene Hydrosole von genügender Konzentration zu finden. Als positives Hydrosol erwies sich 5%iges Eisenoxyd nach Vorschrift des Deutschen Apothekerverbandes von E. MERCK, Darmstadt als geeignet. Durch liebenswürdiges Entgegenkommen der Firma Heyden, Radebeul, der ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte, erhielt ich ein Silberhydrosol, das in 100 ccm 9 g metallisches Silber und 1 g Schutzkolloid enthält. Die Lösung wurde von der Firma als Argoferment bezeichnet. Gleichzeitig wurde mir eine Probe des reinen Schutzkolloids und eine 1%ige Lösung desselben zur Verfügung gestellt. Über die Natur des Schutzkolloids kann ich dem Wunsche der Firma entsprechend keine Mitteilung machen.

Das benutzte Mischungskalorimeter war dasselbe, welches ich schon früher (l. c.) beschrieben habe, das gleiche gilt für die Meßmethode.

Nachdem ich qualitativ festgestellt hatte, daß die gegenseitige Ausfällung der beiden Hydrosole von einer Wärmetönung begleitet war, schien es mir am übersichtlichsten, dieselbe als Funktion des Konzentrationsverhältnisses der beiden Hydrosole zu betrachten. Zu

¹ Z. anorg. Chem. 66 (1910), 20.

diesem Zweck verfuhr ich folgendermaßen: Das Konzentrationsverhältnis von Fe_2O_3 zu Arg¹ wurde von 10% zu 10% bzw. von 5% zu 5% verändert, wobei eine konstante Gewichtsmenge von 12,5 g der dispersen Phase angewandt wurde, während das Volumen des Reaktionsgemisches stets 500 ccm betrug. Vor Vermischen der beiden Hydrosole waren sowohl Kalorimeter- wie Mischungsgefäß mit 250 ccm Flüssigkeit beschickt. Die Beschickung des Kalorimeters wird am besten an einem Beispiel erläutert: Für das Konzentrationsverhältnis 45% Fe_2O_3 , 55% Arg wurden 112,5 ccm des 5%igen Eisenoxydhydrosols (= 5,625 g trockenes Fe_2O_3), die auf 250 ccm verdünnt waren, in das Mischungsgefäß gebracht, und 68,75 ccm Argoferment (= 6,875 g trockenes Arg), ebenfalls auf 250 ccm verdünnt, in das Kalorimetergefäß gefüllt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der gegenseitigen Ausfällung war für kalorimetrische Messungen genügend groß. Im allgemeinen war 4—5 Minuten nach der Mischung der Hydrosole der Temperaturgang wieder durchaus regelmäÙig.

Nach jeder Messung wurden kleine Mengen von der Flüssigkeit zur späteren Untersuchung in Probierröhren gefüllt und aufbewahrt.

Tabelle.

Gewichtsprozente Arg	Koagulationswärme
10	+8.1 cal
20	+18.4 „
25	+21.0 „
30	+22.6 „
35	+26.1 „
40	+28.6 „
50	+36.0 „
55	+41.3 „
60	+47.0 „
65	+47.3 „
70	+46.8 „
75	+45.0 „
80	+30.7 „
85	+21.0 „
90	+18.8 „

¹ Arg wird hier und im folgenden Text als Abkürzung für Argoferment, d. h. Silber plus Schutzkolloid, gebraucht.

Die Resultate der kalorimetrischen Messungen sind in nebenstehender Tabelle und Figur wiedergegeben. Beide zeigen, daß mit steigender Menge von Arg zunächst auch die Koagulationswärme zunimmt bis zu einem Gehalt von etwa 60% Arg. Zwischen 60 bis 70% Arg liegt ein ausgeprägtes Maximum, und von 70—100% Arg findet eine ziemlich rasche Abnahme der Koagulationswärme statt.

Da beide Hydrosole bei der Verdünnung mit Wasser keinerlei Wärmetönung zeigen, ist die beobachtete Wärmetönung lediglich durch die gegenseitige Ausflockung von Fe_2O_3 und Arg verursacht.

Hiernach könnte man erwarten, daß die gebildete Menge der Adsorptionsverbindung proportional der beobachteten Wärmetönung wäre. Dem widerspricht, daß das Fällungsoptimum nicht mit dem Maximum der Koagulationswärme zusammenfällt:

An den aus dem Reaktionsgemisch entnommenen Proben wurde nämlich beobachtet, daß das Fällungsoptimum zwischen 70 und 80% Arg liegt, wo die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar und farblos ist, während das Maximum der Wärmetönung nach der Figur und der Tabelle zwischen 60 und 70% Arg liegt. Das Nichtzusammenfallen von Fällungsoptimum mit dem Maximum der Koagulationswärme scheint mir ein Beweis dafür zu sein, daß die gegenseitige Ausflockung von Kolloiden von (mindestens) zwei sich gegenseitig überdeckenden thermischen Erscheinungen begleitet ist.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen anderer Forscher zeigt sich ferner bei den erwähnten Proben, daß eine gegenseitige Ausfällung der Hydrosole bei allen Konzentrationsverhältnissen stattgefunden hat. Dieser Widerspruch mit früheren Beobachtungen mag wohl darin begründet sein, daß sonst zum Studium der gegenseitigen Ausfällung lediglich weitgehend verdünnte Lösungen angewandt

worden sind, während hier die Konzentration der dispersen Phase ziemlich groß war und stets 2.5% betrug. Bei großem Überschuss der einen oder anderen Komponente fand die Ausfällung langsam statt, jedoch war nach mehrwöchigem Stehen eine vollkommene Trennung von Lösung und Niederschlag eingetreten. Die einzelnen nicht vermischten Lösungen ließen während dieses Zeitraumes keine Spur von Sedimentation erkennen. Jedenfalls zeigt sich aber auch hier die auffallende Tatsache, daß ein großer Überschuss der einen Komponente die Ausfällungsgeschwindigkeit stark verringert. Von der Analyse des Niederschlags mit Rücksicht darauf, ob derselbe konstante Zusammensetzung bei den verschiedenen Proben aufwies, wurde abgesehen, da sich der quantitativen Trennung von Niederschlag und Flüssigkeit experimentelle Schwierigkeiten in den Weg stellten, wie sie schon bei ähnlichen Untersuchungen von LOTTERMOSER¹ beobachtet wurden. Deshalb wurde nur durch vorsichtiges Abhebern eine Probe der Flüssigkeit entnommen und diese qualitativ analysiert. Es zeigt sich, daß bei einem Gehalt von 0—50% Arg die überstehende Flüssigkeit nur äußerst geringe Spuren von Ag enthält, während der Überschuss von Fe_2O_3 sich bei den geringeren Arg-Konzentrationen bereits durch die tiefbraune Färbung der Lösung kenntlich macht und von 0—50% Arg langsam abnimmt. Bei der Probe auf Ag war zu berücksichtigen, daß die Silberreaktion durch Anwesenheit des Schutzkolloids verhindert werden konnte und in der Tat auch bei Vorsandensein desselben verhindert wird.² Deshalb wurde das Schutzkolloid vor der Analyse durch Kochen mit konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure zerstört. Bei 85 und 90% Arg enthält die überstehende Flüssigkeit nur Fe_2O_3 in Spuren, aber Ag in wachsenden Mengen. Bei 60% Arg sind in der überstehenden Flüssigkeit Ag und Fe_2O_3 nebeneinander nachzuweisen.

Der Beweis dafür, daß die beobachtete Koagulationswärme lediglich durch die gegenseitige Ausfällung des Eisenoxids und Argoferments und nicht durch eine immerhin mögliche chemische Reaktion des Schutzkolloids hervorgerufen war, wurde dadurch geführt, daß bei verschiedenen Konzentrationen an Stelle der Argofermentlösung die 1%ige Lösung des Schutzkolloids mit dem Eisenoxydhydrosol vermischt wurde. Hierbei trat weder eine gegenseitige Ausfällung ein, noch war irgend eine Wärmetönung zu beobachten.

¹ A. LOTTERMOSER, Über anorganische Kolloide, S. 77, Stuttgart 1907.

² R. RUEB, Z. anorg. Chem. 43 (1905), 85.

Außerdem wurden genau die gleichen Wärmetönungen beobachtet, wenn die Schutzkolloidkonzentration des Argoferments durch Zugabe des reinen Schutzkolloids auf das zwei- oder dreifache erhöht wurde. Die in Tabelle und Figur angeführten Wärmetönungen wurden bei Wiederholung der Versuche stets mit einer Genauigkeit von ± 1.5 cal wieder beobachtet.

PRANGE¹ hatte bei der Koagulation eines von ihm bereiteten Silberhydrosols mittels konzentrierter Lösungen von Ammoniumnitrat außerordentlich große Wärmetönungen beobachtet, die je nach der Konzentration der Hydrosole 126.73 bzw. 250.98 cal für die Gewichtseinheit des Silbers betrugen. Die Genauigkeit der Messungen scheint allerdings nach des Autors eigenen Worten nicht allzugroß zu sein.² Immerhin schien es mir interessant, den Rest des Argoferments, der mir nach oben beschriebenen Versuchen noch geblieben war, bezüglich der Koagulationswärme bei der Koagulation durch Elektrolyte zu untersuchen. Ich verwandte hierzu Ammoniumnitrat- und Aluminiumsulfatlösungen. Hierbei wurde genau verfahren, wie ich es schon früher³ beschrieben habe, d. h. es wurden gleiche Volumina von Hydrosol und Koagulationsmittel verwandt.

Die Koagulation durch Ammoniumnitrat fand vollständig erst statt bei Verwendung von mindestens 40%igen Lösungen und war stets reversibel, d. h. durch vollständiges Auswaschen des Fällungselektrolyten konnte das Hydrogel wieder in das Hydrosol verwandelt werden. Durch Aluminiumsulfatlösung trat bereits bei einer Konzentration von 1.7% vollständige irreversible Fällung ein. Ich bestimmte die Koagulationswärme mittels 40-, 50- und 60%igem Ammoniumnitrat und fand, daß dieselbe positiv war und nicht mehr als 1—2 cal für die Gewichtseinheit des Arg betrug, wobei ein deutliches Ansteigen der Koagulationswärme mit wachsender Elektrolytkonzentration beobachtet wurde.⁴ Ließ ich die Ammoniumnitratlösungen in die 1%ige Lösung des Schutzkolloids fließen, so war der thermische Effekt innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa $\pm 1\%$ gleich dem, als wenn dieselben in reines Wasser fließen. Kon-

¹ *Rec. trav. chimiques d. Pays-Bas* **9** (1890), 121.

² mais à cause des appareils défectueux dont j'ai dû me servir, je ne puis soutenir que le sens et non le grandeur des résultats.

³ l. c.

⁴ Vgl. FR. DOERING, *Z. anorg. Chem.* **66** (1910), 20.

zentriertere Ammoniumnitratlösungen als 60% konnte ich nicht anwenden, da es dann mit meiner Apparatur nicht möglich war, die außerordentlich großen (negativen) Verdünnungswärmen zu bestimmen.

Bei Verwendung von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen als Koagulationsmittel waren die beobachteten Wärmetönungen negativ und betrugen für 250 ccm der unverdünnten Argofermentlösung -21.5 bzw. -26.3 cal bei Anwendung von 1.7 bzw. 3.4%igem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; die entsprechenden Wärmetönungen für 250 ccm der 1%igen Schutzkolloidlösung sind -17.4 bzw. -18.4 cal. Ob bei dieser Wärmetönung die Koagulation des Silbers selbst überhaupt eine Rolle spielt, wurde nicht näher untersucht.

Negative Koagulationswärmen werden auch bei der Ausflockung von Collargollösungen mittels $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ beobachtet.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1910.