Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 16.

Niederschlags- und Schichtenbildung in Abwesenheit von Gelen.

Von W. P. Dreaper (London).

(Eingegangen am 10. Februar 1914)

Ogleich die Gegenwart von Gelen für die Schichtbildung wesentlich sein kann, wenn die Strömung von Lösungen nicht kontrolliert wird, so läßt sich doch zeigen, daß unter den im folgenden zu beschreibenden Bedingungen in gleicher Weise charakteristische Reaktionen in ihrer Abwesenheit beobachtet werden können.

Die im folgenden zu beschreibenden Versuche wurden ausgeführt, 1. bei Fällung innerhalb von Kapillarrohren, die nicht mehr als 0,1 Millimeter Durchmesser besitzen, und 2. bei Fällung in Gegenwart gewisser permeabler Schichten, wie Sand oder Kieselgur.

Was die Kapillarrohren anbetrifft, so hat es sich als möglich herausgestellt, die infolge ungleichmäßiger Diffusion auftretenden störenden Einflüsse, Gegenströmungen, die Beeinflussung durch die Schwerkraft und ähnliches auszuschalten.

Für die Zwecke der Untersuchung hat es sich als notwendig erwiesen, einen Unterschied zu machen zwischen den Resultaten, die in Gegenwart von zugesetzten Gelen erhalten wurden, und denjenigen, wo Gelbildung als Produkt der Reaktion eingetreten war. Demzufolge werden die letzteren auch als „primäre“ Gele und die zu den Lösungen zugesetzten als „sekundäre“ Gele bezeichnet.

Die für die Untersuchung benutzte Apparatur ist ziemlich einfach. Ein Kapillarrohr von ungefähr 20 cm Länge wird an einem Ende rechtwinklig derart gebogen, daß der kürzere Schenkel ungefähr 3 cm lang ist.

Darauf wird das Rohr mit einer der Reaktionslösungen mittels Kapillarwirkung beschickt und das umgebogene Ende in der Weise abgeschmolzen, daß das Rohr nach erfolgter Abkühlung völlig mit der Lösung angefüllt ist.

Ein anderes Rohr von 2 bis 3 Millimeter Durchmesser wird durch Blasen an einem Ende mit einer Kugel von ungefähr 2 cm Durchmesser versehen; die gesamte Länge beträgt etwa 16 cm. Es wird zu 10 cm seiner Länge mit der zweiten Reaktionslösung gefüllt. Darauf wird dieses zweite Rohr in horizontaler Lage festgeklemmt, dann das Kapillarrohr in das offene Ende desselben vorsichtig so weit eingeführt, bis es mit seinem offenen Ende in die Mitte der Kugel des äußeren Rohres gelangt ist. In dieser Lage zueinander werden die beiden Rohre bis zur Beendigung des Versuches festgehalten. Um Verdunstung aus den Lösungen zu verhindern, läßt man auf das offene Ende des äußeren Rohres etwas Wachs tropfen. Auf diese Weise kann man diese Versuche bis zu einer Dauer von mehreren Monaten ausdehnen, ohne daß Änderungen der Konzentration der Lösungssysteme innerhalb der Röhren eintreten können.

Einige von den erhaltenen Resultaten sind veröffentlicht worden im Journ. Soc. Chem. Ind. (32, 677 [1913]) sowie in der Chemical World (2, 343 [1913]).

Hier möge zunächst ein Versuch beschrieben werden, bei dem das Kapillarrohr eine dreiprozentige Lösung von Bleiazetat und das äußere Rohr eine fünfprozentige Lösung von Chlorwasserstoffsäure (HCl) enthielt. Es bilden

¹⁾ Deutsch von H. Brehm (Dresden)

sich in diesem Falle in dem Kapillarrohr langsam Kristalle von Bleichlorid; eine Anzahl von einzelnen Kristallen setzte sich in zunehmenden Zwischenräumen voneinander aufwärts des Kapillarrohrs ab. Die wirklichen Entfernungen der Kristalle voneinander sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen, und ihre relative Lage kann verglichen werden mit den Schichtbildungsergebnissen, die in Rohren von größerem Durchmesser in Gegenwart von Gelen erhalten worden sind. Wenn man die ersten beiden Resultate nicht mit berücksichtigt wegen der am offenen Ende des Kapillarrohrs auftretenden störenden Einflüsse, so geben die erhaltenen Zahlen eine geradlinige Kurve, sobald man den Logarithmus des Abstandes zwischen den Mittelpunkten zweier aufeinanderfolgender Kristalle und andererseits den Logarithmus des Abstandes ihrer Mittelpunkte vom Ende des Kapillarrohrs abträgt. Dieser Effekt ließ sich jedoch nicht immer erzielen.

Tabelle A
Bleichlorid im Kapillarrohr. Lumen 0,66 mm.

Länge der Kristalle mm	Abstand von Mittelpunkt zu Mittelpunkt der Kristalle mm	Wirklicher Zwischenraum zwischen den Kristallen mm
(1) ... 3	(1—2) ... 6,7	(1—2) ... 3
(2) ... 4	(2—3) ... 8	(2—3) ... 4
(3) ... 4	(3—4) ... 5,75	(3—4) ... 2,5
(4) ... 0,7	(4—5) ... 5,85	(4—5) ... 3,3
(5) ... 0,5	(5—6) ... 6,0	(5—6) ... 5,5
(6) ... 1,0	(6—7) ... 7,75	(6—7) ... 6,5
(7) ... 1,5	(7—8) ... 7,05	(7—8) ... 6,5
(8) ... 0,6	(8—9) ... 8,2	(8—9) ... 7,5
(9) ... 1,0	(9—10) ... 11,75	(9—10) ... 9,0

Die von den Bleikristallen angenommene Kristallform ist anormal. In Figur 1 und 2 (Taf. I) sind die den Nummern 6 und 7 der vorstehenden Tabelle entsprechenden Kristalle, die in situ photographiert wurden, abgebildet.

Der rechtwinklig gebogene Schenkel hat den Zweck, daß das Kapillarrohr aus dem äußeren Rohr herausgenommen, photographiert und dann wieder in gleiche Lage an Ort und Stelle gebracht werden kann. Die an den rechtwinklig abgelenkten Schenkel angreifende Schwerkraft bringt die Rohre wieder genau in die gleiche Lage zurück.

An dieser Stelle möge bei der Gelegenheit erwähnt werden, daß die von den Kristallen in bezug zur Richtung des Eintritts der zweiten Lösung (durch Pfeil gekennzeichnet) angenom-

mene besondere Form vielleicht dazu benutzt werden kann, um ähnliche Verhältnisse klar zu stellen, die sich möglicherweise in der Natur in der Vergangenheit abgespielt haben.

Wenn man in obigem Versuch die Chlorwasserstoffsäure durch Kaliumferrozyanid ersetzt, so lassen sich gut ausgebildete Kristalle von Bleiferrozyanid leicht erhalten. Ihre Form weicht jedoch ab von der durch E. Hatschek in Gegenwart von Gelen beobachteten, und vielleicht lassen sich derartige Unterschiede ebenfalls zur Kennzeichnung von Bedingungen benutzen, wie sie in der Vergangenheit bei der Bildung gewisser mineralischer Ablagerungen etwa ebenfalls vorgelegen haben. Bis jetzt sind Sphärolithe jedoch in diesen Rohren noch nicht beobachtet worden.

Bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Kaliumsulfat im äußeren Rohr und von Bleiazetat im inneren läßt sich eine deutliche Schichtbildung erzielen. Das gebildete Bleisulfat tritt dabei im allgemeinen in einem äußerst feinverteilten Zustande auf. Dasselbe ist so feinkörnig, daß der Niederschlag über den Querschnitt des Kapillarrohrs lange Zeit gleichmäßig verteilt bleibt. Sein physikalischer Zustand scheint sich beinahe dem eines Kolloids im Gelzustande zu nähern. Erst nach Verlauf mehrerer Monate macht sich eine Neigung des Niederschlags zum Absetzen auf den Boden des Rohrs bemerkbar. Der bei Eintritt dieses Zustandes hervorgebrachte Effekt ist in Fig. 3 wiedergegeben, wo, wie man sieht, die ursprüngliche Schichtbildung zum Teil zerstört ist. Der Niederschlag ist jetzt völlig kristallinisch geworden. In einem anderen Falle, in dem die Fällung sich sehr langsam vollzog, fiel das Bleisulfat sofort in völlig kristallinischem Zustande aus, wie in Fig. 4 abgebildet ist. Die großen 0,8 mm langen Kristalle bildeten sich in beträchtlicher Entfernung aufwärts in dem Kapillarrohr, während die dunklen Massen des feinverteilten Niederschlags am offenen Ende des Rohres entstanden.

In einigen Fällen beobachtete man, daß der zuerst gebildete Niederschlag in derselben Weise wie ein zugesetztes Gel wirkte, indem er innerhalb seines Entstehungsbereiches eine darauffolgende Schichtung herbeiführte. So z. B. wurde, wenn das Kapillarrohr eine zwei-prozentige Lösung von Bariumchlorid und das äußere Rohr eine fünfprozentige Lösung von Kaliumsulfat enthielt, ein halbopaker Niederschlag aufwärts im Rohr in ungefähr 80 mm Entfernung zuerst abgesetzt. Bei weiterer Ein-

wirkung ließ sich beobachten, daß eine Neigung zum weiteren Absatz von Bariumsulfat in geschichteten Lagen innerhalb dieses Fällungsgebietes bestand. Diese Absätze können ganz genau begrenzt sein. Die zuerst gebildete Ablagerung, die ihrem Aussehen nach einem Gel ähnelt, bleibt gleichmäßig verteilt über den ganzen Querschnitt des Kapillarrohrs und ist nahezu durchsichtig. Es ist z. B. beobachtet worden, daß unter gewissen Bedingungen der zuerst gebildete Niederschlag innerhalb seines eigenen Entstehungsgebietes eine darauffolgende Schichtbildung hervorrufen kann. Auch dieses Verhalten kann ganz offensichtlich eine gewisse Rolle spielen bei der Bildung von natürlichen Mineralablagerungen.

Die mit Bariumkarbonat erhaltenen Ergebnisse zeigen Schichtbildung und der Niederschlag zeigt hier keine Tendenz, sich auf dem Boden des Rohrs abzusetzen. Das kann man aus Fig. 5 sehr deutlich ersehen; diese Mikrophotographie ist drei Monate nach Bildung des Niederschlages aufgenommen. Auch in den Zwischenräumen hatte sich in diesem Falle absolut kein Niederschlag von Bariumkarbonat gebildet.

Aus den Resultaten dieser und anderer Versuche glaubte man die Möglichkeit herleiten zu dürfen, daß der Durchmesser des Kapillarrohrs vergrößert werden könne, wenn ein poröses aber reaktionsunfähiges Material, wie z. B. Sand oder Kieselgur zugegen wäre, und zwar sobald die Zwischenräume zwischen den Sandteilchen über den Durchmesser des Kapillarrohrs nicht hinausgingen. Diese Vermutung bestätigte sich auch und man kam zu der Ansicht, daß dieses Resultat eine gewisse Bedeutung für die Art der bei der Bildung von Mineralablagerungen etwa vorkommenden Bedingungen haben könnte.

In diesem Falle gestaltete die Arbeitsmethode sich etwas abweichend. Ein 12 cm langes Glasrohr mit einem Durchmesser von 3 mm wird auf eine Strecke von 7 cm vom einen Ende mit feinem Sand oder Kieselgur beschickt, die dann durch einen schon vorher in das untere Ende eingeschobenen Pfropfen von Filtrierpapier an ihrem Platze gehalten werden. Die so beschickte Kapillarröhre wird in ein gewöhnliches Reagenzrohr eingebracht, welches letzteres die zur Sättigung der Kieselgurschicht erforderliche Lösung enthält. Diese Sättigung vollzieht sich durch Kapillaritätswirkung, hierauf wird das Kapillarrohr aus dem Reagenzglas genommen und dann zur Aus-

führung des Versuchs geschritten. Zu diesem Zweck wird das Rohr in dasjenige, welches die erste Lösung enthält, gebracht und dann die zweite Lösung vorsichtig und langsam in das obere Ende des inneren Rohres eingegossen, so daß sie über der Säule von Kieselgur steht. Dann wird der Spiegel der äußeren Lösung mit der Lösung vom inneren Rohr in gleiche Höhe gebracht, so daß auf diese Weise die Störung der Resultate durch ungleichmäßige Diffusion verhindert wird.

Beim Arbeiten unter derartigen Bedingungen mit einer zweiprozentigen Bleiazetatlösung im Prüfungsrohr und einer zweiprozentigen Lösung von Natriumsulfid, die über der Kieselgurschicht steht, kann man den in Fig. 6 abgebildeten Effekt erhalten. Innerhalb einer gewissen Strecke abwärts der Kieselgurschicht bildet sich kein Niederschlag, dann lagert sich ein einzelnes Band von Schwefelblei ab. Eine weitere Einwirkung äußert sich in einer stärkeren Ablagerung von Schwefelblei innerhalb des Gebiets dieses Bandes. Eine Schichtbildung konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Die Ursache dieser Einwirkung ist sehr interessant. Der Raum oberhalb des Bandes von Bleisulfid stellte sich als völlig frei von Bleisalz heraus, welches durch Oberflächenwirkung bei seinem Durchtritt durch die Ablagerungszone aus seiner Lösung herausdissoziiert worden war. Erst wenn die herabdifferenzierende Natriumsulfidlösung einen Punkt erreichte, wo das Blei in dieser Weise noch nicht entfernt worden war, trat eine Fällung von Schwefelblei ein.

Bei Variieren der Fällungsbedingungen waren auch einige Fälle darunter, welche eine geschichtete Ablagerung ergaben, wie in Fig. 7 abgebildet ist. Um diesen Effekt zu erzielen, muß man, soweit ich bis jetzt zu übersehen vermag, bestimmte engumgrenzte Bedingungen innehalten, von denen die hauptsächlichste besteht, daß die Flüssigkeitsströmung nur nach einer Richtung sich bewegt. Hier ist aber noch weitere Experimentalarbeit nötig und daher sollen die weiteren Einzelheiten bei einer anderen Gelegenheit angegeben werden. Wenn man aber die Säule von Kieselgur 48 Stunden lang in Berührung mit einem Ueberschuß von Bleiazetatlösung läßt, so wird das Bleisalz durch die oberste Schicht der Kieselgursäule durchdiffundieren und dann bildet sich sofort ein Niederschlag an ihrer Oberflächenschicht, sobald die Natriumsulfidlösung zugesetzt wird.

Nach dieser Einwirkungsperiode wird das Rohr aus der Bleilösung entfernt und letztere entweder durch Wasser oder Natriumsulfidlösung ersetzt. Darauf wird die Natriumsulfidlösung in das obere Ende des inneren Rohrs gegossen und die beiden Flüssigkeitsoberflächen wie vorher in gleiche Höhe gebracht. Unter solchen Bedingungen, wo das Bleisalz nicht im Ueberschuß vorhanden ist, wird die Schichtbildung erzielt.

Daß die Sulfide der Schwermetalle Schichtbildung in Kapillarrohren ergeben, zeigt sich aus Abb. 8, wo ein Kupfersulfidniederschlag hervorgerufen worden ist; das hohe spezifische Gewicht des Niederschlags ruft den aus der Abbildung zu ersiehenden Effekt sehr rasch hervor.

Diese Versuche in weiten Rohren, die schon einen verhältnismäßig großen Durchmesser haben dürfen, lassen die Vorgänge bei der Schichtbildung in besserer Beleuchtung erkennen und sie stellen möglicherweise diejenigen Bedingungen dar, die in der Natur mit mehr Wahrscheinlichkeit noch als die vorher beschriebenen vorgekommen sein könnten. Unter diesen Verhältnissen werden gerade Sulfide eine Schichtbildung zeigen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auch noch auf gewisse Resultate zurückkommen, die ich bei der Anwesenheit von Gelen (Gelatine) mit Rohren von 3 mm Durchmesser erhalten habe. Denn unter diesen Bedingungen können die vorkommenden Reaktionen leicht beobachtet werden. So z. B. werden im Falle des Bariumsulfats interessante Resultate erhalten. Eine Gelatinelösung, in der 2 Proz. Bariumchlorid verteilt waren, wurde in eine 3 mm-Röhre eingefüllt. Letztere wurde darauf in eine Lösung von Kaliumsulfat gebracht, so daß sie völlig mit Lösung bedeckt war und die Einwirkung von beiden Enden aus erfolgen konnte. Unter diesen Umständen bestand der erste Effekt in Bildung einer dichten Ablagerung von Bariumsulfat an beiden Enden. Nach einer gewissen Periode war dieselbe bis zu einer Entfernung von 8 mm von jedem Ende in die Gelatinesäule vorgedrungen. Die

weitere Einwirkung gestaltete sich jedoch ganz außergewöhnlich. Diese Säulen von 8 mm verlängerten sich nicht mehr, sondern statt dessen schienen sie von beiden Enden aus nach der Mitte des Rohres zu vorzudringen, indem sie einen von Niederschlag freien Raum hinter sich ließen. Dieser Effekt dauerte an, bis sie eine in Fig. 9 abgebildete Stellung erreicht hatten, wobei ein unangegriffenes Zwischenstück von 3 mm zwischen ihnen übrig blieb. Hierauf rückten sie nicht mehr weiter vor, sondern verkürzten sich nach und nach und verschwanden schließlich vollständig. Diese Rohre waren so beschaffen, daß man sie leicht an einem beliebigen Punkte abbrechen und die Gelatine aus dem betreffenden Abschnitt des Rohrs durch gelindes Erwärmen entfernen konnte.

Es stellte sich dann heraus, daß diese Wanderung der Bariumsulfatsäule ein mehr scheinbarer als tatsächlicher Vorgang ist; der tatsächliche Vorgang bestand darin, daß sich die physikalische und möglicherweise auch die chemische Natur des gefällten Bariumsulfats bei weiterer Einwirkung eines Ueberschusses von Kaliumsulfat völlig veränderte. In Fig. 10 ist das zuerst gebildete Bariumsulfat abgebildet, in Fig. 11 derselbe Niederschlag nach der weiteren Einwirkung von Kaliumsulfat im Ueberschuß. Die Ursache der oben beschriebenen scheinbaren Wanderung erklärt sich also hieraus. Das im Zentrum der Gelatinesäule völlig frei bleibende Stück wurde frei von Barium gefunden; letzteres war vielmehr sämtlich in Richtung auf beide Enden des Rohres fortgediffundiert. Dieser Teil der Vorgänge ist noch etwas dunkel, da weder ein anderer Elektrolyt an die Stelle des Kalisalzes eintreten kann, noch im Ueberschuß vorhandenes Bariumchlorid irgendwelche derartige Wirkung haben wird. Deswegen mag sich im Falle von Fig. 11 ein Bariumkalium-Doppelsalz gebildet haben. Das bestätigte sich auch bei näherer Untersuchung. Diese Reaktion ist insofern interessant im Hinblick auf den Umstand, daß dieses Doppelsalz sich unter gewöhnlichen Umständen nur beim Zusammenschmelzen bildet.