Ueber die Herstellung kolloider Lösungen durch Anätzung von Hydrogelen.

Von Arthur Müller, Fürstenwalde.¹⁾

Die Darstellung von kolloiden Lösungen anorganischer Stoffe wird im allgemeinen auf Grund folgender prinzipiell verschiedener Methoden durchgeführt: Meist läßt man den betreffenden Stoff erst in einem flüssigen Medium unter solchen Umständen entstehen, welche zu seiner Ausscheidung in jenem fein verteilten Zustande führen, den wir als »kolloid gelöst« kennzeichnen. Hierher zählen z. B. die bekannten Methoden zur Herstellung von Metallsulfidhydrosolen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in verdünnte Metallsalzlösungen, ferner die Reduktionsvorgänge von Edelmetallsalzlösungen, welche zu den entsprechenden Edelmetallhydrosolen führen u. a. m.

In anderen Fällen kann man jedoch auch bereits fertig gebildete Stoffe selbst in den kolloid gelösten Zustand überführen. Bei der bekannten Methode von Bredig werden zu diesem Zwecke Kathoden, welche aus dem betreffenden Stoff bestehen, mittels des elektrischen Lichtbogens in Wasser zerstäubt. Vielfach ist es weiter auch gelungen, unlösliche Stoffe, Niederschläge, Hydrogele u. dergl. durch geeignete Behandlung mit bestimmten, chemisch einwirkenden Reagentien in die entsprechenden Hydrosole zu verwandeln.

Die zuletzt bezeichnete Methode hat wohl zuerst Cleve²⁾ mit Erfolg verwendet, indem er geglühtes Thoriumoxyd mit Mineralsäuren behandelte und den hierbei verbleibenden Rückstand in Wasser zu einem Hydrosol zu zerteilen vermochte. W. Biltz³⁾ hat auf ähnliche Weise kolloid gelöstes Vanadinpentoxyd, Wedekind⁴⁾ weiter das Hydrosol des elementaren Zirkoniums erhalten, und neuerdings hat Kuzel⁵⁾ eine technisch wichtige Methode zur Ueberführung zahlreicher Stoffe in den kolloid gelösten Zustand ausgearbeitet. In dieselbe Gruppe von Verfahren, (man bezeichnet sie nach der Art ihres Verlaufes als »Anätzungsverfahren«) zählen weiterhin Versuche, welche ich vor einiger Zeit zur Ueberführung ausgefällter Oxydhydrate des

Thoriums und Zirkoniums in die entsprechenden Hydrosole als geeignet angegeben hatte⁶⁾.

Diese Versuche wurden so durchgeführt, daß aus Lösungen von Thorium-, bzw. Zirkoniumsalzen zunächst mittels Alkali die betr. Oxydhydrate ausgefällt und mit Wasser bis zur Befreiung von enthaltenen Elektrolyten am Filter ausgewaschen wurden. Hierauf wurden die Niederschläge mit Wasser in einen Kolben gespült und mit ansteigenden Zusätzen von Thorium- bzw. Zirkoniumsalzlösung andauernd gekocht. Geringe Zusätze der genannten, (stark hydrolytisch gespaltenen) Salzlösungen bewirkten nun eine Ueberführung der bezeichneten Oxydhydrate in den kolloid gelösten Zustand.

Dieses Verfahren wurde nun auf seine allgemeinere Anwendbarkeit geprüft, indem gleichzeitig der Versuch angestellt wurde, die Anätzung nicht durch Zusatz von Salzlösungen, sondern durch verdünnte Säuren zu bewirken. Hierzu wurde so vorgegangen, daß aus verschiedenen Metallsalzlösungen durch Alkalizusatz die betr. Oxydhydrate ausgefällt und durch Dekantation oder Filtration und Auswaschen von enthaltenen Elektrolyten befreit wurden. Die gewaschenen Niederschläge wurden dann jedesmal mit Wasser in einen Kochkolben gespült und hierzu soviel Wasser verwendet, daß auf 250 ccm der Flüssigkeit etwa 0,2 – 0,3 g Metalloxyd enthalten waren. Hierauf wurde aus einer Bürette $\frac{1}{20}$ Salzsäure in Anteilen von je 1 ccm zugefügt und der Kolbeninhalt nach jedem Zusatz etwa 10 Minuten gekocht. Die Niederschläge blieben bei den ersten Zusätzen unverändert, gewannen bei steigenden Zusätzen ein schleimiges Aussehen und zerteilten sich schließlich in den sogleich zu bezeichnenden Fällen zu völlig homogenen, schwach opalisierenden Hydrosolen.

Es ist vorderhand gelungen, folgende gefällte Oxydhydrate auf diese Weise in den kolloid gelösten Zustand überzuführen:

Aluminiumoxyd,
Eisenoxyd,
Kobaltoxydul,⁷⁾

¹⁾ Vorläufige Mitteilung, Auszug aus dem bei der 79. Versamml. D. Naturf. u. Aerzte in Dresden gehaltenen Vortrag.

²⁾ Bull. Soc. chim. Paris (2) 21, 116 (1874).

³⁾ Ber. 37, 1098 (1904).

⁴⁾ Ztschr. anorg. Chem. 45, 385 (1905).

⁵⁾ D. R. P. Anmeldung K. 30900, Kl. 12 g.

⁶⁾ Ber. 39, 2857 (1906); Ztschr. anorg. Chem. 52, 316 (1907).

⁷⁾ Die Herstellung des Hydrosols des Kobaltoxyduls ohne Benützung von Schutzkolloiden war bisher noch nicht gelungen.

Thoriumoxyd,
Yttriumoxyd,
Uranoxyd.

Vermutlich werden sich auf diesem einfachen Wege noch andere Oxydhydrate in den Solzustand überführen lassen.

Die auf diesem Wege entstehenden kolloiden Lösungen sind meist schwach opalisierend, durch Papierfilter mehr oder weniger glatt filtrierbar, sie zeigen im Stromgefälle Kataphorese nach der Kathode und werden durch mehrwertige Säuren und deren Neutralsalze überaus leicht ausgeflockt. Sie sind meist sehr gut haltbar, einige davon lassen sich sogar reversibel eindampfen, indem hierbei gummiartige Rückstände entstehen, die sich in Wasser mehr oder weniger vollständig zu Hydrosolen auflösen lassen.

Der Verlauf derartiger Anätzungsvorgänge läßt erkennen, daß es sich hierbei im wesentlichen nicht um chemische Vorgänge zwischen der Gelsubstanz und dem zugefügten Elektrolyten handelt, sondern, daß je nach der physikalischen Beschaffenheit des betreffenden Oxydhydrats die zu seiner Ueberführung in den kolloid gelösten Zustand erforderlichen Elektrolytmengen verschieden sind. Dies geht z. B. aus folgenden Versuchen hervor. Werden einer 10proz. Aluminiumchloridlösung drei Proben zu 25 ccm entnommen, jede hiervon mit derselben Menge Ammoniak ausgefällt und ausgewaschen, so zeigte sich weiterhin folgendes: Die erste Probe, bei der das Auswaschen so rasch als möglich durchgeführt wurde und die sodann sofort mit Säure angeätzt wurde, verbrauchte, um in den kolloid gelösten Zustand überzugehen, 7,3 ccm $\frac{n}{20}$ HCl; die zweite Probe, welche nach dem Auswaschen etwa 3 Stunden ruhig stehen geblieben war, verbrauchte 17,6 ccm $\frac{n}{20}$ HCl; die dritte Probe endlich, bei der das Auswaschen absichtlich sehr langsam durchgeführt worden war, verbrauchte hierzu endlich sogar 49,9 ccm $\frac{n}{20}$ HCl.

Es zeigt sich also, daß die erforderliche Elektrolytmenge in erster Linie von der physikalischen Beschaffenheit des Gelgefüges abhängt; dies ist eine Vorstellung, welche mit den grundlegenden Arbeiten von Bemmels über das Gefüge der Hydrogele und dessen Veränderungen völlig im Einklange steht.

Ueber die Funktion der die Anätzung einleitenden Elektrolyte kann folgende Ansicht ausgesprochen werden, welche auch den zurzeit herrschenden allgemeinen Anschauungen über die Natur der kolloiden Lösungen entspricht. Die zugefügten chemischen Reagentien bewirken in

erster Linie, indem sie Anteile des anzuätzenden Stoffes ablösen, eine physikalische Auflockerung desselben. Hierbei bilden sich nun Salze, die weiterhin als Solbildner wirken, indem eines ihrer Ionen dem betreffenden fein zerteilten Stoff eine bestimmte Ladung gegen das flüssige Medium und hiermit dem entstehenden Solgebilde seine Stabilität erteilt.

Bei der Anätzung von Metalloxydhydraten durch Säuren würde demgemäß der Prozeß etwa so verlaufen, daß die Säure zunächst Anteile des Hydrogels ablöst und hiermit eine entsprechende Menge Salz bildet, dessen Kation dem zerteilten Oxyd den positiven Ladungssinn erteilt.

Die Anätzung von Metalloxydhydraten durch hydrolytisch gespaltene Salzlösungen würde ähnlich verlaufen, doch würde hierbei die Ablösung der Anteile des Hydrogels durch hydrolytisch abgespaltene Säureanteile bewirkt.

Die Herstellung kolloider Lösungen von Metallen durch Anätzung scheint hingegen so zu verlaufen, daß die fortschreitende Desintegration der fein verteilten Substanz durch geeignete Einwirkung von Säuren bewirkt wird, während bei darauffolgender Behandlung des so vorbereiteten Stoffes mit verdünnten Alkalien OH-ion der letzteren als Solbildner fungiert.

Mit dieser Methode stehen wohl auch ältere, schon von Graham⁸⁾ stammende Angaben über die Herstellung kolloider Lösungen im Zusammenhang, wonach durch Auflösung gefällter Oxydhydrate in überschlüssigen Metallsalzlösungen (z. B. Eisenoxydhydrat in Eisenchloridlösung, Chromoxydhydrat in Chromchloridlösung u. a. m.) und darauffolgende Dialyse der hierbei entstehenden Lösung Hydrosolen der betr. Metalloxyde entstehen.

Neuerdings haben nun Wyrouboff und Verneuil,⁹⁾ sowie auch Nicolardot¹⁰⁾ angenommen, daß derartige dialysierte Lösungen nicht etwa zum Beispiel kolloid gelöstes Eisenoxyd enthalten, sondern, daß sie als Lösungen bestimmter, höchst kompliziert zusammengesetzter »Salze kondensierter Eisenoxyde« anzusehen seien. Den Ergebnissen der eingangs mitgeteilten Versuche gemäß müßte es daher auch »kondensierte Oxyde« des Aluminiums, Kobalts,

⁸⁾ C. rend. 59, 174 (1864).

⁹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (8) Band 6 (1905) und 8 (1906).

¹⁰⁾ Recherches sur le sesquioxyde de fer, Thèse. Paris 1905.

Vitriums etc., sowie aller jener Metalle geben, deren Oxydhydrate sich außerdem auf Grund ähnlicher Maßnahmen in den kolloid gelösten Zustand überführen lassen.

Es ist beabsichtigt, besonders im Hinblick hierauf, die allgemeinere Anwendbarkeit und den Verlauf des beschriebenen Verfahrens eingehender zu prüfen.

Ueber die faserähnliche gewachsene Tonerde (Fasertonerde) und ihre Oberflächenwirkungen (Adsorption).

Von H. Wislicenus, Tharandt.¹⁾

(Autoreferat.)

Die pflanzliche und tierische Faser bildet gegenüber dem strukturlosen gefällten Hydrogel im Bereich der Kolloide eine gewisse Analogie zum kristallinen Zustand der gewöhnlichen festen Formart. Die Analogie geht gelegentlich bis zur Doppelbrechung des polarisierten Lichtes, die von Braun bei manchen Fasern beobachtet und durch eine Art Gitterstruktur oder lamellares Gefüge erklärt wurde. Im übrigen sind die Eigenheiten der gewachsenen Faser durch ihre ungeheure Oberflächenentwicklung bedingt und das (physikochemische) Verhalten der Faserstoffe den Gesetzmäßigkeiten gewöhnlicher Hydrogele unterworfen. Im heterogenen System tritt also das durch die neuere Kolloidchemie aufgeklärte Gleichgewichtsgesetz der Adsorption in Geltung nach der bekannten Exponentialfunktion

$$\frac{C_w^p}{C_\lambda} = K \text{ oder (statt } \frac{x}{w}) \frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{p}}$$

das in die Theorie der Färberei und Gerberei und in manche Vorgänge in der lebenden Natur Licht zu bringen beginnt, besonders auch für die pflanzliche Stoffproduktion, wo ja die Oberfläche die allgrößte Rolle in jeder Hinsicht spielt. Für die Studien über die Faser- und Zellgewebe-Eigentümlichkeiten ist nun, eine eigenartige, anorganische Faser von Interesse, die, wie die natürliche Faser als ein amphoterer oder ziemlich indifferenten (aber doch eher basischer als saurer) Faserstoff aus aktiviertem Aluminium um Al(Hg) hervorzücht. Die gewachsene Tonerde oder Fasertonerde (Fibroidtonerde) stellt in jeder Weise eine nicht regellos, sondern bis in die feinsten Teile mit Struktur begabte Faser dar, die nach L. Jost sogar die Doppelbrechung der Braun'schen Gitterstruktur aufweist und deren Entstehen und Wachsen man klar durchblicken kann. Der Vortragende hat die Gewinnung wohl ausgebildeter Fasern, die präparative Darstellung,

ihre Oberflächenwirkungen und die Anwendung für analytische und technische Zwecke bearbeitet.

In Dresden erläuterte der Vortragende zunächst an einer Reihe von mikrophotographischen Lichtbildern und Präparaten die Struktur und die auffallendsten Eigenschaften der Fasertonerde. Dann fanden die Ergebnisse einer genaueren mikroskopischen Untersuchung mit stärksten Vergrößerungen, die Prof. L. Jost in Straßburg ausgeführt und beschrieben hat, kurze Besprechung und Demonstration durch das mikroskopische Bild. Die Entstehung, das »Wachsen« der Faser und die schönen augenscheinlichen Ähnlichkeiten mit der natürlichen Faserstruktur hat L. Jost bei stärkerer mikroskopischer Vergrößerung bis zur Oelimmersion untersucht und ein regelmäßiges Gefüge der mizellaren Substanz durch das Bild und durch die Feststellung der Doppelbrechung nachgewiesen. Die Ähnlichkeit mit der Struktur der natürlich gewachsenen Stärke oder der von Braun untersuchten Bambusa-Kieselsäure ist demnach nicht nur äußerlich, sondern ziemlich vollkommen, zwar nicht bis auf die Zelle, deren Inhalt ja auch für die tote Faser nicht in Betracht kommt, wohl aber bis auf das wesentliche der Struktur der Zellhaut. Die Feinheiten der Struktur gehen beim Ausglühen der Hydroxydfaser zum Aluminiumoxyd nicht verloren. Weiter hat der Vortragende diese Fasertonerde auf die chemischen und physikochemischen Eigenschaften, sowie auf ihre Anwendbarkeit untersucht. Die ungemein vergrößerte Oberfläche hat zunächst eine etwas größere Reaktionsfähigkeit des »gewachsenen« oder faserigen Aluminiumhydroxyds im Gefolge, wie z. B. Wilhelm Wislicenus durch die rasche Salzbildung aus β -Diketonen (Acetylaceton, Acetessigester etc.) beim bloßen Stehenlassen mit hydratischer Fasertonerde konstatiert hat. Eine ausführliche Tabelle gibt zunächst die Vergleichszahlen der Adsorption von 0,39 Prozent Tanninlösung durch je 1 g verschiedener be-

¹⁾ Eigenbericht nach einem auf der Naturforscherversammlung gehaltenem Vortrag.