Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXII. Über einige Adsorptionsverbindungen des colloidalen Silbers und anderer anorganischer Colloide mit organischen Colloiden;

von

A. Lottermoser.

In einer Abhandlung über das Carey Leasche Silber¹⁾, welche die Einwirkung von Elektrolyten auf das flüssige Hydrosol desselben zum Gegenstand hatte, machten E. von Meyer und ich die Bemerkung²⁾, daß Eiweißsubstanzen die Überführung des flüssigen Silberhydrosoles in das Gel durch Elektrolyte verhindern und daß „auch die Ausscheidung von Silber beim Erwärmen einer ammoniakalischen Lösung von milchsaurem oder zitronensaurem Silber mit Traubenzucker durch vorherigen Zusatz von Eiweiß verhindert oder stark verzögert“ wird, indem „eine tief rotbraune Lösung“ entsteht.

Ferner hatte schon Carey Lea³⁾ einige Silberpräparate als flüssige Hydrosole gewonnen, die als Vorläufer aller übrigen, mit Hilfe beständiger organischer Colloide dargestellten Arten des colloidalen Silbers angesehen werden können. Es sind die durch Reduktion von Silbernitrat mit alkalischer Dextrin- bzw. Tanninlösung erhaltenen tiefbraunen flüssigen Silberhydrosole, von denen er zwar keine festen Hydrosole dargestellt hat, deren Gele aber, welche vorzugsweise durch Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit mit Mineralsäuren entstehen, nach seinen Angaben auch nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser noch 8—10 % organische Substanz enthielten. Dieses Verhalten beweist, daß diese organische Substanz in dem Präparate in gewisser Beziehung zum colloidalen Silber steht, so zwar, daß das letztere die Eigenschaften des organischen Colloids

¹⁾ Dies. Journ. [2] 56, 241—247 (1897).

²⁾ Das. Seite 242 u. Fußnote.

³⁾ Amer. Journ. of Science [3] 41, 482.

angenommen hat, während gleichzeitig auch noch seine Eigenschaften dem Präparate anhaften. Immerhin tritt das Verhalten des organischen Colloids als des beständigeren der beiden am deutlichsten hervor.

Nach dem Vorgange von van Bemmelen und W. Biltz¹⁾ bezeichnet man derartige Colloidgemische mit dem Namen Adsorptionsverbindungen. Später hat dann Lobry de Bruyn²⁾ verschiedene chemische Reaktionen, unter anderen auch die Reduktion von Silbernitrat in Gelatinelösungen mit Formaldehyd ausgeführt, und hat ebenfalls nachgewiesen, daß keine Ausscheidung eines unlöslichen Reaktionsproduktes, sondern die Bildung eines flüssigen Hydrosols desselben, im speziellen Falle also des Silberhydrosols, stattfindet. In seiner Abhandlung verweist er auf einige Beobachtungen anderer Forscher, deren eine sich im Ederschen Handbuche der Photographie zitiert findet, und zwar von Hardwich (1860), welcher darauf hinweist, daß Gelatine die Ausscheidung von Brom- und Chlorsilber verhindert, und von Liesegang, welcher ungefähr zu gleicher Zeit wie Lobry de Bruyn eine Abhandlung über Reaktionen in Gallerten veröffentlichte.

Gleichzeitig habe auch ich³⁾ die Anwendung organischer Colloide (Eiweiß, Gelatine, Gummi arabicum) auf die Darstellung des Quecksilberhydrosols versucht, allerdings in diesem einen Falle ausnahmsweise ohne Erfolg. Nach meinen Erfahrungen und in Übereinstimmung mit Lobry de Bruyn habe ich demgemäß in meiner zusammenfassenden Abhandlung über anorganische Colloide⁴⁾ E. von Meyers und meine oben zitierte Bemerkung dahin verallgemeinert, daß auch Gelatine, Agar-Agar, Gummi arabicum dieselbe Wirkung wie Eiweiß ausüben: „Die Gegenwart des beständigen Colloids verhindert den Übergang des zuerst in colloidalem Zustand entstehenden Silbers in unlösliches.“ Es war also hiermit deutlich die Wirkung des beständigen Colloids als Schutzcolloid für das unbeständigere ausgesprochen.

¹⁾ Ber. 37, 1095.

²⁾ Séance de l'Acad. Roy. des Sc. du 25. juin 1898 und Rec. des trav. chim. des Pays-Pas 19, 256.

³⁾ Dies. Journ. [2] 57, 484 (1898).

⁴⁾ Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Ahrens, Bd. VI (1901).

Inzwischen sind nun die schönen Arbeiten von Paal¹⁾ erschienen über die von ihm mit Hilfe der Alkaliabbauprodukte des Eieralbumins, des Lysalbin- und Protalbinsauren Natriums gewonnenen Hydrosole. Die besonders ausgezeichnete Schutzwirkung dieser Eiweißderivate ist in diesen Untersuchungen in der ausgiebigsten und erfolgreichsten Weise benutzt worden, um die flüssigen Hydrosole von für sich unbeständigen oder nur in äußerst geringer Konzentration darstellbaren Colloïden zu gewinnen, und diese weiter in feste Hydrosole überzuführen, die sich, ohne ihre Hydrosolnatur zu verlieren, in trockenem Zustande jahrelang aufbewahren lassen. Die Paalschen Körper sind natürlich, wie alle mit Schutzcolloïden hergestellten Hydrosole, nicht reine Verbindungen (oder Elemente), sondern enthalten mehr oder weniger von dem zur Darstellung verwendeten Schutzcolloïd (event. auch dessen Oxydationsprodukten) und haben dessen Eigenschaften angenommen, gehören also in die Klasse der Adsorptionsverbindungen.

Anschließend an meine früheren Bemerkungen, habe ich nun die Darstellung von anorganischen Colloïden bei Gegenwart organischer Colloïde, speziell die Reduktion von Silber, zum Zwecke der Gewinnung von Adsorptionsverbindungen seit geraumer Zeit durchgeführt und möchte im Folgenden die wichtigsten Resultate dieser Untersuchung kurz mitteilen, indem ich auf eine spätere vollständigere Publikation, welche auch die Analysen der verschiedenen Präparate bringen soll, verweise.

Es wurde schon erwähnt, daß alkalische Silbernitratlösung bei Gegenwart von Eiweiß durch Reduktionsmittel in das Silberhydrosol übergeht, man hat also nicht nötig, zum Zwecke der Herstellung von Adsorptionsverbindungen des Silbers mit Eiweiß erst nach Paal den alkalischen Abbau des Eieralbumins und mit Hilfe der entstandenen Natriumsalze der Protalbin- bzw. Lysalbinsäure die Reduktion durchzuführen. Man kann vielmehr einfach der Eiweißlösung eine alkalische Silbernitratlösung, die die zur Vermeidung der Ausscheidung von Silberoxyd nötige Menge Ammoniak enthält, hinzufügen und

¹⁾ Ber. 35, 2195; 2206; 2219; 2224; 2236; Paal u. Amberger, Ber. 37, 124.

die Reduktion mit Formaldehyd, Traubenzucker usw. bewirken. Die rotbraune alkalische Flüssigkeit wird dann durch Dialyse von überschüssigem Alkali befreit und zeigt im allgemeinen ein ganz ähnliches Verhalten wie das Paalsche, durch Dialyse gereinigte flüssige Hydrosol des Silbers. In einigen Punkten sind aber doch Unterschiede der Eigenschaften zu bemerken, das ist aber nicht verwunderlich, da in Paals Präparaten lysalbin- oder protalbinsaures Natrium und deren Oxydationsprodukte enthalten sind, während bei Darstellung meines Präparates keine tiefergehende Spaltung des Albumins eingetreten ist. An Stelle des Eieralbumins kann man mit gleichem Erfolge als Schutzcolloide andere Eiweißarten, z. B. Serumalbumin oder Casein verwenden. Die entstandenen Adsorptionsverbindungen des Silbers zeigen ganz ähnliche Eigenschaften, wie die mit Eieralbumin dargestellte mit geringen Unterschieden, die den geringen Verschiedenheiten der angewendeten Eiweißarten entsprechen. Zur Gewinnung eines dem Paalschen Präparate gleichartigen Körpers kann man übrigens auch so verfahren, daß man einer mit Natronlauge alkalisch gemachten Eieralbuminlösung ammoniakalische Silbernitratlösung zufügt und dieses Gemisch dann anhaltend zum Sieden erhitzt. Dabei tritt die alkalische Spaltung des Albumins und gleichzeitig auch die Reduktion des Silbernitrats zum Silberhydrosol ein. Dieser Versuch eignet sich besonders gut zur Demonstrierung des Paalschen Verfahrens in der Vorlesung. Freilich ist dem entstandenen Hydrosol sowohl protalbin- als lysalbinsaures Natrium, und außer Silber wahrscheinlich noch etwas durch Abspaltung von Schwefel aus dem Albumin entstandenes Schwefelsilber enthalten. Es steht somit in naher Beziehung zu den von Loew¹⁾ aus Silberalbuminat dargestellten Präparaten.

Ein ganz ähnliches Verhalten wie das Eiweiß der alkalischen Silbernitratlösung gegenüber zeigt auch eine Lösung von Stärke. Eine klare Stärkelösung gewinnt man nach Reinhardt²⁾, wenn man Stärkemehl mit Alkali längere Zeit kocht. Als günstige Verhältnisse der Reagenzien habe ich

¹⁾ Ber. 16, 2707 (1883).

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 25, 37; Mohr-Classen, Lehrb. der Titrimethode, S. 304.

folgende ausprobiert: 4 g Kartoffelstärke werden mit 100 ccm Wasser aufgeschlemmt, zu dieser Aufschlemmung setzt man 10 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,123), eine Menge, die unter diesen Verhältnissen vollauf genügt, Verkleisterung der Stärke zu bewirken, und erhitzt dann vorsichtig unter möglichst häufigem Umschütteln bis zum Sieden. Der zunächst äußerst zähflüssige und trübe Kleister wird bei dieser Behandlung nach und nach immer dünnflüssiger und klarer, bis schließlich eine schwach gelbliche klare Lösung erhalten wird.

Diese zeigt nun colloidalen Metallen gegenüber eine ausgesprochene Wirkung als Schutzcolloid: Fügt man Silbernitratlösung zur alkalischen Flüssigkeit, so bildet sich in der Hauptsache das Hydrosol des Silberoxydes. Durch längeres Erhitzen tritt Reduktion des Silberoxydes zu Silber ein, und die erst gelbbraune und im auffallenden Lichte getrübt Flüssigkeit wird vollkommen undurchsichtig (in dünner Schicht oder verdünnt klar tiefbraun durchsichtig) und erscheint dann auch im auffallenden Lichte nur schwach getrübt. Man kann auch eine ammoniakalische Silberlösung der alkalischen Stärkelösung zusetzen und die Reduktion in gleicher Weise durch Erhitzen der Flüssigkeit bewirken. Da aber die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion alkalischer Silbersalze durch Stärke verhältnismäßig gering ist, so ist eine lange Zeitdauer der Erhitzung unter Zusatz größerer Alkalimengen zur Erreichung vollkommener Reduktion des Silberoxydes nötig; man kann das Ziel dagegen schnell und sicher ev. schon in der Kälte durch Zusatz anderer Reduktionsmittel, wie Formaldehyd, Traubenzucker usw. erreichen, wobei auch teilweise Oxydation der Stärke vermieden wird.

Das Verhalten der Stärkesilberadsorptionsverbindung ist ganz das gleiche, wie das der Stärkelösung für sich, weicht aber, wie nicht verwunderlich ist, bedeutend von den Eigenschaften der Eiweißadsorptionsverbindungen und dem Paalschen Präparate ab. Elektrolyten gegenüber zeigen sich die ersteren Hydrosole viel beständiger als die erwähnten Substanzen, ja selbst die meisten Säuren sind ohne Einwirkung. Salpetersäure z. B. bewirkt keine Fällung, es tritt vielmehr durch größere Mengen dieser Säure nur Aufhellung bis zur Bildung der farblosen Silbernitratlösung ein. Schwefelsäure

und Essigsäure sind ohne Wirkung, indem nur eine geringe Farbänderung eintritt, nur eine außerordentlich bedeutende Menge von Eisessig erzeugt in der Stärkelösung sowohl, als im Hydrosol der Adsorptionsverbindung mit Silber flockige Niederschläge, die aber zum Teil wenigstens feste Hydrosole darstellen, da sie auch getrocknet, mit Wasser erwärmt, namentlich auf Zusatz von etwas Ammoniak vollkommen wieder die ursprüngliche farblose bezw. braune Flüssigkeit ergeben. Salzsäure ist auf das Stärkehydrosol ohne Einwirkung; ist aber das Silberhydrosol zugegen, so wird sofort, bei starker Verdünnung langsamer, graues Silber vielleicht vermischt mit etwas Ohlorsilber gefällt, es überwiegt also in diesem Falle die Reaktion zwischen Silber und Salzsäure die Schutzwirkung des organischen Colloides. Alkohol endlich verursacht, ähnlich wie Eisessig, Bildung des entsprechenden festen Hydrosols (weiße bezw. braune Fällung), welches sich, ohne seine Hydrosolnatur einzubüßen, trocknen läßt, und von Wasser, namentlich in der Wärme, nach und nach vollkommen wieder aufgenommen wird.

Carey Lea¹⁾ stellte sein Dextrinpräparat durch Eingießen von Silbernitratlösung in stark alkalische Dextrinlösung dar. Hierbei entsteht zunächst das Gel des Silberoxydes, welches aber beim Stehen vollkommen durch die Reduktionswirkung des Dextrins nach einiger Zeit in das Hydrosol des Silbers übergeht. Durch Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit wird das Gel gebildet. Ich habe nun gefunden, daß Dextrin auch auf ammoniakalische Silbernitratlösung bei längerem Erhitzen reduzierend und hydrosolbildend einwirkt. Dieses Hydrosol scheint sich in mancher Hinsicht von dem Carey Leaschen Produkt in seinem Verhalten Elektrolyten gegenüber zu unterscheiden, doch soll hierüber erst später näher berichtet werden.

Wie schon Lobry de Bruyn²⁾ festgestellt hat, läßt sich Silbernitrat mit größter Leichtigkeit bei Gegenwart von Gelatine in Silberhydrosol überführen. Beim Eingießen von Silbernitratlösung in mit Natronlauge alkalisch gemachte Gelatine-
 lösung oder besser beim Versetzen von Silbernitrat enthaltender Gelatinelösung mit Natronlauge bildet sich das Hydrosol

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

des Silberoxydes, eine Flüssigkeit von schmutzig-brauner Farbe, welches durch Reduktionsmittel in das Silberhydrosol übergeht. Dasselbe Resultat erreicht man auch bei Anwendung ammoniakalischer Silberlösung.

Durch Dialyse läßt sich das flüssige Hydrosol weitgehend von Elektrolyten befreien, das gereinigte Hydrosol kann durch Eindampfen in glänzende Lamellen eines festen Körpers übergeführt werden, die in der Regel ein festes Hydrosol darstellen; nur für den Fall, daß man zur Reduktion Formaldehyd verwendete, lösen sich diese Lamellen weder in Wasser, noch Ammoniak, nur längeres Erhitzen mit Natronlauge erzeugt wieder das ursprüngliche Hydrosol. Dieses Verhalten ist aber leicht erklärlich; denn Formaldehyd im Besonderen und auch andere Aldehyde machen Gelatine nach dem Eintrocknen vollkommen unlöslich. Es ist also notwendig, wenn man darauf ausgeht, ein festes Hydrosol des Silbers mit Gelatine zu gewinnen, ein Reduktionsmittel zu verwenden, welches die Gelatine nicht unlöslich macht (z. B. Traubenzucker). Gegen alle Elektrolyte ist dieses Hydrosolgemisch von einer hervorragenden Beständigkeit, es wird, soweit die letzteren nicht direkt auf metallisches Silber einwirken (wie HNO_3 , HCl , FeCl_3 , HgCl_2 usw.) überhaupt nicht verändert. Lobry de Bruyn erwähnt in seiner schon mehrfach herangezogenen Abhandlung kurz auch die Reduktionswirkung von Gelatine auf Silberlösung, auf die schon von Carey Lea hingewiesen worden sei. Ich kann diese Angaben vollständig bestätigen, es übertrifft die Reduktionskraft der Gelatine sogar um wenigstens die der Stärkelösung. Durch Erhitzen von Gelatine mit einer alkalischen Silberlösung kann man mit Leichtigkeit das Hydrosol des Silbers gewinnen, doch sei die nähere Beschreibung des Versuches und des entstehenden flüssigen und festen Hydrosols auf später verschoben.

Auch Agar-Agar verhält sich ganz ähnlich wie Gelatine, doch ist die nähere Untersuchung dieses Präparates noch nicht beendet.

Es ist bekannt, daß beim Benetzen der Haut mit alkalischer Silberlösung dort sehr bald ein tiefbrauner Fleck entsteht, ebenso werden auch Mercuronitrat und Goldchlorid durch die Epidermis reduziert, indem dieselbe braun bzw. purpurrot gefärbt wird. Die tierische Haut besitzt somit nicht nur ein kräftiges Reduktionsvermögen, sondern sie ist auch imstande, als Colloid Adsorptionsverbindungen mit anderen Colloiden einzugehen, wie die mit den aufgezählten Metallsalzen entstehenden Färbungen beweisen.

Ausgehend von dieser Beobachtung, habe ich mit dem im Handel befindlichen, zu Gerbsäurebestimmungen verwendeten

Hauptpulver in alkalischer Lösung Reduktionsversuche an Silberlösungen angestellt, welche wenigstens teilweise den erwarteten Erfolg hatten. Hauptpulver mit Natronlauge erhitzt, gibt eine etwas trübe Flüssigkeit mit eigentümlich basischem Geruche, mit welcher Silbernitrat sich zu colloïdalem Silberoxyd umsetzt, ohne daß auch nur eine Spur eines Niederschlages zu bemerken wäre. Beim Erhitzen dieser Flüssigkeit zum Sieden färbt sich dieselbe nach und nach tief braun, wodurch die Bildung des Silberhydrosols erwiesen ist; bei längerem Erhitzen scheidet sich aber bald unlösliches Silber oft unter Spiegelbildung ab, ja selbst die Reduktion mit Formaldehyd in der Kälte bewirkt hier nur Abscheidung feinpulverigen grauen Silbers. Ob es möglich sein wird, mit Hauptpulver ein haltbares Hydrosol des Silbers darzustellen, muß eingehenderen Versuchen vorbehalten bleiben, nach den gemachten Erfahrungen kann man aber schon hier sagen, daß die Schutzwirkung des Hautcolloïds bei weitem nicht so groß ist, als die der anderen bisher beschriebenen organischen Colloïde.

Es sind bisher nur Silberadsorptionsverbindungen als Typen der einzelnen Körper beschrieben worden, ich gedenke aber soweit als möglich die Untersuchung auch auf andere Metalle auszudehnen.

Paal und Voss¹⁾ haben mit Hilfe von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium eine Reihe von colloïdalen Silbersalzen als flüssige und feste Hydrosole gewinnen können. Bei Gegenwart von Gelatine hat Lobry de Bruyn nicht nur Silber und Silbersalze, sondern eine ganze Reihe anderer Colloïde, wie Jodblei, Kupferferrocyanid, Mangansuperoxydhydrat, Hydroxyde und Sulfide usf. als flüssige Hydrosole dargestellt.

Es ist klar, daß auch alle übrigen in dieser Mitteilung aufgeführten Colloïde die gleiche Wirkung wie Gelatine und die Paalschen Eiweißderivate ausüben. So ist es ein Leichtes, Silbernitrat mit Chlornatrium, Brom- und Jodkalium bei Anwesenheit z. B. löslicher Stärke zu den entsprechenden flüssigen Hydrosolen umzusetzen und diese durch Alkoholzusatz in beständige feste Hydrosole, die sich auch trocknen lassen, überzuführen. Und diese Reaktion läßt sich auf beliebige andere Colloïde ausdehnen.

Zum Schlusse möchte ich noch ein Präparat erwähnen, das vielleicht ein besonderes Interesse verdient. Die Stärkelösung zeigt, sowie sie durch Erhitzen des alkalischen Stärkekleisters gewonnen ist, natürlich nach Neutralisation des Alkalis am besten mit verdünnter Essigsäure, in hervorragendem Maße

¹⁾ Ber. 37, 3862.

die Blaufärbung mit Jodlösung, sodaß eine solche Stärkelösung, noch dazu, da dieselbe nicht wie der Stärkekleister dem Verschimmeln und damit dem Unbrauchbarwerden ausgesetzt ist, besonders als Indikator bei den jodometrischen Titrationsmethoden empfohlen werden kann. Es ist nun möglich, mit einer Lösung von Jod in Jodkalium oder einer alkoholischen Jodlösung eine ziemlich große Menge Jod der Stärke einzuverleiben. Das entstandene tief- und reinblaue flüssige Hydrosol erleidet durch Alkoholzusatz Umwandlung in das ebenfalls tiefblaue, feste Hydrosol, welches beim Waschen mit Alkohol und Äther jedesmal nur geringe Mengen, aber doch ständig Jod an diese Lösungsmittel abgibt. Durch Ausziehen im Soxhletapparate mit Alkohol kann man die Jodabgabe beschleunigen, sie ist aber auch nach längerer Zeit noch nicht vollständig, und der verbleibende Rückstand ist ein bräunlicher körniger Körper, der sich in Wasser wieder mit blauer Farbe löst, also noch immer Jod enthält.

Bemerkenswert ist bei diesem Versuche das Verschwinden der blauen Farbe der Jodstärke durch Erhitzung. Auch Erwärmung der trockenen blauen Jodstärke im Kolben auf dem Wasserbade hat dieselbe Wirkung, es kehrt ebenfalls die blaue Farbe des Präparates beim Abkühlen nicht zurück, nur Auflösung desselben in Wasser bringt dieselbe wieder zum Vorschein. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Jod ziemlich fest, wenn auch nur als Adsorptionsverbindung, an Stärke gebunden ist. Daß keine chemische Verbindung des Jods mit Stärke vorliegt, ist schon wiederholt, und zwar von Küster¹⁾ und dann von W. Biltz²⁾ bewiesen worden, da die Menge des aufgenommenen Jods abhängig von der Konzentration der Lösung ist. Es handelt sich also auch hier um eine Adsorptionsverbindung, und die oben angeführten Versuche bestätigen die früheren Forschungen.

Diese hier kurz in ihren hauptsächlichsten Umrissen beschriebenen Untersuchungen bedürfen in allen Teilen der Ergänzung und Vertiefung, dieselben sollen auch noch auf andere anorganische Colloide und andere Schutzcolloide ausgedehnt werden, um ein möglichst abgerundetes und vollständiges Bild derartiger Adsorptionsverbindungen zu bieten; ich werde deshalb später eingehend auf alle besprochenen Körper zurückkommen.

¹⁾ Ann. Chem. 283, 360.

²⁾ Ber. 37, 719.