Weitere Beiträge zur Kenntnis anorganischer Kolloide.

Von

A. GUTBIER und G. HOFMEIER.

Während unserer Untersuchungen über die Kolloide haben wir uns auch bemüht, die Hydrosole des Wismuts, des Kupfers und des Quecksilbers darzustellen und beabsichtigen, im folgenden über diese Versuche kurz zu berichten.

1. Wismut.

Bereits im Jahre 1853 hat R. SCHNEIDER¹ Reduktionsversuche von weinsaurem Wismutoxydkalium mittels Zinnchlorür ausgeführt und mitgeteilt, daß er hierbei eine undurchsichtige, braungefärbte Flüssigkeit erhalten habe, die er für eine Lösung von zinnsaurem Wismutoxydul hielt. Da aber in dieser Flüssigkeit auf Zusatz von Elektrolyten Sedimentation eintritt, so wiesen VANINO und TREUBERT² mit Recht darauf hin, daß das Wismut höchstwahrscheinlich in kolloidal gelöstem Zustande als Metall in der Flüssigkeit enthalten sein würde; A. LOTTERMOSER³ gelangte denn auch zu dem Wismut-sol, als er eine schwach salpetersaure Wismutnitratlösung bei Gegenwart von Ammoniumzitrat und Ammoniak mittels Zinnchlorür reduzierte.

Bei unseren Arbeiten über die reduzierende Wirkung von Hydrazinhydrat haben wir auch Versuche angestellt, das flüssige Hydrosol des Wismuts mit Hilfe des genannten Reduktionsmittels darzustellen, doch hat es sich gezeigt, daß sich gerade in diesem Falle Hydrazinhydrat absolut reaktionsunfähig zeigt.

---

¹ *Pogg. Ann.* 88, 45.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 1072.

³ *Anorganische Kolloide*, Stuttgart 1901.

Dagegen haben wir in der unterphosphorigen Säure, die ja bekanntlich schon von W. MUTHMANN und F. MAWROW¹ zur quantitativen Bestimmung des Wismuts verwendet worden ist, ein Mittel gefunden, welches die vorübergehende Isolierung von kolloidalem Wismut gestattet.

Versetzt man nämlich eine auf 70—80° erwärmte sehr verdünnte und nur schwache salzsaure Lösung von Wismutoxychlorid mit einigen Tropfen ca. 10% iger unterphosphoriger Säure, so trübt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit, nimmt eine schmutziggraue Farbe an und scheidet nach nicht zu langer Zeit metallisches Wismut ab.

Trotz der größten Verdünnung und trotz aller Vorsichtsmaßregeln gelang es uns aber doch nicht, haltbare Lösungen von kolloidalem Wismut zu erhalten; setzt man aber der Wismutchloridlösung vor der Reduktion wieder das gleiche Volumen einer 1% igen Gummilösung zu, so gestaltet sich das Resultat des Versuches ganz anders; denn dann färbt sie die Lösung erst nach längerer Zeit hellbraun und später dunkelbraun, während sie im auffallenden Lichte wiederum den bei so vielen Metallsol~~en~~ bemerkten Petroleumschimmer zeigt.

Da aber merkwürdigerweise dieser Versuch nicht immer glatt gelingt, haben wir mit folgender geringen Abänderung der Versuchsbedingungen und dann immer mit Erfolg gearbeitet: Eine bestimmte Menge starkverdünnter Gummilösung wurde mit einigen Tropfen unterphosphoriger Säure versetzt, dann gut erwärmt und hierauf mit dem gleichen Volumen einer Wismutchloridlösung vermischt. Nach kurzer Zeit schon färbte sich die Flüssigkeit tiefbraun und zeigte nun, solange sie noch heiß war, alle Eigenschaften einer kolloidalen Lösung: Durch Schütteln mit Baryumsulfat oder mit Tierkohle wurde das Hydrosol zerstört; durch Eindampfen liefs sich die kolloidale Lösung ziemlich stark konzentrieren, ohne Zersetzung zu erleiden.

Bei dem Erkalten der Flüssigkeit machten wir aber folgende interessante Beobachtung: Die Flüssigkeit, welche, wie gesagt, in der Hitze tiefbraun gefärbt war, verlor mit abnehmender Temperatur immer mehr von ihrer Färbung und wurde mit der Zeit wasserklar; derselbe Vorgang trat auch während der Dialyse ein. Wurde nun die Flüssigkeit wieder erwärmt, so entstand — auch bei den dialysierten Pseudolösungen — wieder das dunkelbraun gefärbte, im

---

¹ Z. anorg. Chem. 13, 209.

auffallenden Lichte Petroleumschimmer zeigende Wismutsol, das dann während des Erkaltes nach und nach wieder wasserklar wurde.

Welche Verhältnisse diese interessante Erscheinung hervorrufen, konnten wir leider nicht mit vollständiger Sicherheit ergründen; es scheint aber, daß das kolloidale und somit in feinsten Verteilung vorhandene Wismut an der Luft leicht oxydiert und dann von der vorhandenen Salzsäure wieder aufgelöst wird und daß sich die unterphosphorige Säure, sowie die Salzsäure durch die Dialyse nur schwer entfernen lassen, so daß beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder Reduktion und somit Bildung des Hydrosols stattfindet.

2. Kupfer.

In dem Umstande, daß auch dieses Element in fein verteiltem Zustande außerordentlich oxydationsfähig ist, ist die allgemein bekannte Schwierigkeit, dieses Metall in dauerhafte Hydrosole überzuführen, begründet.

Bisher ist kolloidales Kupfer nur einmal in reinem Zustande und zwar von J. BILLITZER¹ gewonnen worden, während A. LOTTER-MOSER² nur ein mit Zinnsäure gemengtes Präparat erhielt.

Auf Grund der Versuche, welche der eine von uns bereits mitgeteilt hat³, haben wir — neben anderen Reduktionsmitteln⁴ — das Hydrazinhydrat verwendet und folgende Resultate erhalten.

Läßt man eine verdünnte Lösung von Hydrazinhydrat — 1 : 2000 — auf ammoniakalische Kupfersulfatlösung — 1 : 1000 — in der Wärme einwirken, so erhält man ein Hydrosol, das bei anhaltendem Erhitzen metallisches Kupfer abscheidet.

Bei Gegenwart von Gummiarabikum kann man nun auch wieder dieses Sol in besser haltbarem Zustande gewinnen; eine derartige Flüssigkeit, welche sofort nach der Bereitung in einen — vorher längere Zeit in Wasser gelegenen — Pergamentpapiersack eingefüllt und vier Tage lang gegen Wasser dialysiert worden war, besaß im auffallenden Lichte eine kupferbraunrote Farbe und erschien im durchfallenden Lichte prachtvoll blau gefärbt.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 1929.

² l. c.

³ A. GUTBIER, Z. anorg. Chem. 82, 355.

⁴ Vergl. G. HOFMEIER, „Über anorganische Kolloide und Kryptoide“. Inauguraldissertation, Erlangen 1904.

Auch dieser Flüssigkeit kamen alle bekannten Eigenschaften der Hydrosole zu. Unter Abschlufs der Luft hält sich das kolloidale Kupfer ganz gut eine Zeitlang; bleibt es aber der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so tritt infolge der leichten Oxydierbarkeit mit der Zeit ein Farbumschlag ein: die Flüssigkeit verliert zunächst den charakteristischen rotbraunen Schimmer und erscheint schliesslich als eine klare grüne, mitunter auch grüngelb gefärbte Lösung.

3. Quecksilber.

Versuche, das Quecksilber in den kolloidalen Zustand überzuführen, sind zwar ziemlich häufig aber meist nur ohne Erfolg angestellt worden; nur J. BILLITZER¹ ist es bisher gelungen, kolloidales Quecksilber in reinem Zustande zu gewinnen.

Wir haben nun die von dem einen von uns bereits in wässriger Lösung ausgeführten Reduktionsversuche² unter Anwendung von Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberchloridlösungen bei Gegenwart von Gummiarabikum wiederholt und vortübergehend das flüssige Hydrosol des Quecksilbers in Gestalt einer braungefärbten Flüssigkeit erhalten, die aber merkwürdigerweise trotz des schützenden Kolloids nur wenig Beständigkeit besaß und schon bald nach der Bereitung eine graue Farbe annahm, um kurz darauf zu koagulieren.

Ebenso ergebnislos verlief auch der Versuch, eine starkverdünnte wässrige Lösung von NESSLERS Reagens bei Gegenwart von Gummiarabikum durch Hydrazinhydrat zu reduzieren; obwohl das flüssige Hydrosol des Quecksilber hierbei gebildet wurde, konnten beständige Lösungen nicht gewonnen werden.

Wir haben daher weitere Versuche in dieser Richtung aufgeben müssen.

---

¹ l. c.

² A. GUTHRIE, l. c.

³ l. c. vergl. G. HOFMEIER, l. c.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Dezember 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 1905.