Bleibaum im Kieselsäure-Gel.

Von A. Simon (London).

(Eingegangen am 13. März 1913)

Im Anschluß an die Arbeit über Goldreduktion im Kieselsäure-Gel, welche im vergangenen Jahre in Gemeinschaft mit E. Hatschek veröffentlicht wurde¹⁾, ist unter anderem die Reduktion von Blei mittels Zink aus Bleiazetat ausgeführt worden, wobei ein Bleibaum entstand, der in Fig. 1 und 2 in natürlicher Größe abgebildet ist. Zur Darstellung desselben versetzt man entweder eine 15 prozentige Natriumsilikatlösung mit einem kleinen Ueberschuß von 50 prozentiger Essigsäure oder man gießt eine bekannte Menge Silikatlösung in die im Ueberschuß vorhandene Essigsäure. Dem Gemisch gibt man ungefähr 10 Proz. einer konzentrierten Bleiazetat-Lösung zu und erhitzt bis zum Sieden, um etwa vorhandene Kohlensäure auszutreiben. Bei kleinem Ueberschuß von Essigsäure tritt die Gelatinierung der Kieselsäure nach wenigen Minuten ein. Ueber dem kaltgewordenen Gel hängt man dann einen Zinkstreifen so auf, daß er in dessen Oberfläche wenig eintaucht. Die Bildung des Bleibaums tritt sofort ein und ist in einem Reagenzglas von der Größe der in der Abbildung gezeigten in etwa drei Tagen beendigt.

London, 13. März 1913.

¹⁾ Transact. Inst. Min. & Metall. Vol. 21. E. Hatschek und A. Simon, Koll.-Zeitschr. 10, 265 (1912).

Ueber kolloides Bleidioxyd.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Hydrolysemethoden.¹⁾

Von A. Gutbier und E. Sauer.

(Eingegangen am 13. März 1913)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

Kolloides Bleidioxyd ist unseres Wissens — abgesehen von einer Patentschrift der Chemischen Fabrik von Heyden Akt.-Ges.²⁾ — bisher nur einmal beschrieben und eingehender untersucht worden.

¹⁾ Vgl. die Klassifikation von The Svedberg in „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe“ (Dresden 1909).

²⁾ D. R. P. 227 491 (1909). Nach diesem Patente werden wässrige Lösungen von Bleisalzen in Gegenwart von Gummiarten, insbesondere von Gummiarabikum oder von Stärke oxydiert.

J. Bellucci und N. Parravano³⁾ beobachteten nämlich, daß das von ihnen⁴⁾ als „Kaliumplumbat“ bezeichnete Salz $K_2(Pb(OH)_6)$ durch Wasser weitgehend hydrolysiert wird und eine kolloide Lösung von Bleidioxyd liefert, die beim Dialysieren keine Spur von Bleidioxyd durch das Pergament diffundieren läßt und nach der Dialyse sehr empfindlich gegen Kali-

³⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15, II, 542 und 631 (1906). Gazz. chim. ital. 37, I, 171 (1907).

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 109 (1906).

lauge ist. Die kolloide Lösung kann filtriert, eingedampft, gekocht und gefroren werden, ohne sich zu verändern. Bei der Einwirkung eines hochgespannten Stromes wandert das Bleidioxyd zur Anode und wird bei länger fortgesetztem Stromdurchgang dort teilweise ausgeflockt. Nach den Befunden von J. Bellucci und N. Parravano ist in dem vorliegenden Systeme Kalilauge der Solbildner, der immer in einer solchen kolloiden Lösung anwesend ist, auch wenn er mit Hilfe von Lackmuspapier nicht mehr nachgewiesen werden kann. Je nach der Dauer der Dialyse wurde zwischen Bleidioxyd und Kaliumoxyd ein molekulares Verhältnis von 7:1 bis 15:1 gefunden; bei weiterer Abnahme wurde ein Sinken der Stabilität beobachtet. Die Gallerte von Bleidioxyd, die sich aus der ursprünglichen Lösung abschied, konnte leicht wieder aufgenommen werden, da sie Kaliumhydroxyd enthält, die ebenso aussehende Gallerte dagegen, die sich auf der Dialysatormembran absetzte, nicht.

Nach J. Bellucci und N. Parravano gelingt die Darstellung von kolloidem Bleidioxyd nur mittels der Hydrolyse eines derartigen Alkalisalzes, während diejenigen Methoden, welche zu den entsprechenden kolloiden Lösungen von Zinndioxyd und Siliziumdioxyd führen, auf Bleidioxyd nicht anwendbar sein sollen.

Nun ist es aber eine schon über 60 Jahre bekannte Tatsache, auf die zuerst wohl Millon⁵⁾ aufmerksam gemacht hat, und die von allen anderen, auf diesem Gebiete tätig gewesenen Forschern — z. B. Sobrero und Selmi⁶⁾, Rivot, Beudant und Daguin⁷⁾, Nicklès⁸⁾, Ditte⁹⁾, Nikoljukin¹⁰⁾, Alex. Classen und B. Zahorski¹¹⁾, H. Friedrich¹²⁾ und K. Elbs und R. Nübling¹³⁾ — bestätigt worden ist, daß alle Verbindungen, welche das komplexe Anion $[\text{PbCl}_6]^{--}$ enthalten, durch Wasser in zweierlei Art und Weise zersetzt werden und zwar folgendermaßen: In wenig Wasser lösen sich die komplexen Salze ziemlich schwierig mit gelber Farbe; die Lösungen zersetzen sich in der Kälte langsam, in der Wärme schnell unter

Bildung von unterchloriger Säure, Entwicklung von Chlor und Abscheidung von Bleichlorid. Beim Uebergießen mit viel Wasser erhält man dagegen klare, tiefbraune Lösungen, welche langsam einen Niederschlag von Bleidioxyd abscheiden.

Obwohl die älteren Forscher darin übereinstimmen, daß die braunen Lösungen „offenbar Hydrate des Bleisuperoxyds“ enthalten, ist die wahre Natur dieser braunen Flüssigkeiten, soviel wir der uns zur Verfügung stehenden Literatur entnehmen können, bisher noch nicht aufgeklärt worden.

Bei einer Experimentaluntersuchung über Hexahalogenoplumbeate, mit welcher Herr M. Wißmüller sich auf unsere Veranlassung hin beschäftigt, hatten wir sehr oft Gelegenheit, das interessante Verhalten dieser Anlagerungsverbindungen gegen Wasser beobachten zu können. Wir haben daher mit Herrn M. Wißmüller die angeführten Reaktionen und die dabei unter Umständen entstehenden braunen Lösungen näher untersucht. Es ist uns gelungen, nachzuweisen, daß in den braunen Flüssigkeiten kolloide Lösungen von Bleidioxyd bzw. dessen Hydraten vorliegen.

Als Ausgangsmaterial für diese Versuche diente Ammoniumhexachloroplumbeat, $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$, das sich nach dem schönen elektrochemischen Verfahren von K. Elbs und R. Nübling¹⁴⁾ mit größter Leichtigkeit rein erhalten läßt. Es kann an der Luft lange Zeit aufbewahrt werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

1. Die zunächst angestellten orientierenden Versuche lieferten mit den Befunden der oben zitierten Forscher vollkommen übereinstimmende Ergebnisse:

Uebergießt man das feingepulverte Ammoniumsalz mit wenig Wasser, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller bei vorsichtigem Erwärmen unter Chlorentwicklung Abscheidung von Bleichlorid, also Zersetzung im Sinne der Gleichung:

ein.

Läßt man dagegen viel Wasser auf die Verbindung wirken, oder trägt man — was für solche Versuche empfehlenswerter ist — eine verhältnismäßig geringe Menge des fein gepulverten Salzes in einen großen Ueberschuß von Wasser und unter lebhaftem Umrühren ein, so bildet sich die oben erwähnte braune

⁵⁾ Journ. Pharm. [3] 18, 299 (1850).

⁶⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 29, 161 (1850).

⁷⁾ Ann. min. [5] 4, 239 (1853).

⁸⁾ Compt. rend. 63, 1118 (1866).

⁹⁾ Compt. rend. 91, 735 (1880).

¹⁰⁾ Journ. russ. phys. Ges. 1885, 207.

¹¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 100 (1893).

¹²⁾ Ber. 26, 1434 (1893). Monatshefte 14, 505 (1893).

¹³⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 776 (1903).

¹⁴⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 777 (1903). Vgl. auch F. Foerster, Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 527 (1897).

Flüssigkeit, die bei nicht zu viel angewandtem Salz vollkommen klar und durchsichtig ist und nur eine geringe Menge von Bleichlorid abscheidet. Versucht man jedoch, eine derartige Flüssigkeit dadurch zu konzentrieren, daß man weitere Mengen des Ammoniumsalzes unter Umrühren einträgt, so entsteht bald ein brauner flockiger Niederschlag, der sich schnell zu Boden setzt, während die über ihm stehende Flüssigkeit nun wasserklar geworden ist.

Von solchen Niederschlägen haben wir eine größere Menge hergestellt, sorgfältig ausgewaschen und bei mäßig hoher Temperatur getrocknet. Die Niederschläge lösen sich in Salzsäure beim Erwärmen unter Chlorentwicklung und Bildung von Bleichlorid auf, und ihr Bleigehalt entspricht dem des Bleidioxys. Im frisch gefällten Zustande sind sie stark wasserhaltig, was sich schon daran erkennen läßt, daß sie sich kurz nach ihrer Abscheidung in Salzsäure sehr leicht lösen.

Man muß daher annehmen, daß die Reaktion zwischen Ammoniumhexachloroplumbat und viel Wasser wohl im Sinne der Gleichung: $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6] + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_4 + 4\text{HCl} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ bzw.

verlaufen wird. Es erscheint müßig, ergründen zu wollen, ob in der kolloiden Lösung wirklich die Verbindung H_4PbO_4 oder etwa ein wasserärmeres Hydroxyd, wie H_2PbO_3 , enthalten ist, denn eine Entscheidung darüber läßt sich nicht treffen. Wir wollen kolloidchemischem Sprachgebrauche gemäß die disperse Phase als „Bleidioxyd“ bezeichnen.

Im Gegensatz zur ersten Reaktion, wo es sich unter dem Einflusse von wenig Wasser nur um eine Reduktion handelt, tritt im zweiten Falle unter der Einwirkung von viel Wasser Hydrolyse ein. Tatsächlich zeigt denn auch die braune Flüssigkeit immer stark saure Reaktion. Und diese freie Säure gab bei unseren Versuchen zu mancherlei unangenehmen Störungen Veranlassung.

2. Bei den nun folgenden systematischen Versuchen verfuhr man zuerst so, daß man je 0,1, 0,2 und 0,3 g des festen feingepulverten Ammoniumsalzes unter Umrühren in je 250 ccm reinstes Wasser in kleinen Anteilen eintrug. Auf diese Weise werden immer braune, klare Flüssigkeiten gewonnen, deren Farbe sich mit zunehmender Konzentration vertieft; gleichzeitig ist eine geringe Opaleszenz bemerkbar.

Läßt man diese Flüssigkeiten einige Zeit lang stehen, so werden sie alle nach und nach

heller und scheiden allmählich einen braunen Niederschlag ab, der sich langsam zu Boden senkt. Versucht man, sie durch Papierfilter zu filtrieren, so koagulieren sie vollständig und das Filtrat besteht aus einer farblosen Flüssigkeit. Aus diesen Gründen wurde von Reinigungsversuchen durch Dialyse Abstand genommen.

3. Um die Beständigkeit der dispersen Phase zu erhöhen, wurde ein Schutzkolloid zu Hilfe genommen: Wir benutzten deshalb bei der Herstellung des Kolloids an Stelle von reinem Wasser eine 0,1 proz. Lösung von Gummiarabikum. Tatsächlich konnte unter diesen Versuchsbedingungen ein weit beständigeres Sol erhalten werden.

Die Versuche wurden wieder so angestellt, daß man je 0,1, 0,2 und 0,3 g der feingepulverten Substanz in kleinen Anteilen in je 250 ccm des Dispersionsmittels einrührte. Man gewinnt so immer braune Flüssigkeiten, die aber beim Filtrieren keine Neigung zur Koagulation zeigen, sondern, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, durch das Filter glatt laufen.

Als nun aber versucht wurde, die braunen Flüssigkeiten durch Dialyse in Pergamentpapierschläuchen gegen reines Wasser zu reinigen, zeigte es sich, daß sie nach und nach immer heller und — bei häufigem Wechsel des Außenwassers — nach 24 Stunden vollständig farblos wurden. In dem Dialysatorinhalt ließ sich nach dieser Zeit Blei- und Chlorion einwandsfrei nachweisen.

4. Um das Verhalten von Lösungen höherer Konzentration kennen zu lernen und um überhaupt die höchst erreichbare Konzentration festzustellen, wurden zahlreiche Versuche mit steigenden Mengen des Ammoniumsalzes ausgeführt.

Wenn man je 0,4, 0,5 oder 0,6 g von dem feingepulverten Salz in je 250 ccm 0,1 proz. Gummilösung einrührt, so erhält man wiederum braune Flüssigkeiten, die während der Dialyse und auch schon bei längerem Stehen vollkommen farblos werden. Es wurde festgestellt, daß die stärker konzentrierten Lösungen dieser Zersetzung langsamer unterliegen, als die verdünnten.

Bei Anwendung noch größerer Salzmengen — 1,0, 1,5, 2,0 g Substanz auf je 250 ccm 0,1 proz. Gummilösung — lassen sich ebenfalls noch kolloide Lösungen gewinnen, doch scheidet sich unter diesen Bedingungen auch viel Bleichlorid ab. Nach dem Filtrieren und zwölfstündigem Stehen solcher konzentrierten Flüssig-

keiten tritt eine merkliche Aufhellung der Farbe ein, am schnellsten diesmal bei den höchst konzentrierten Systemen. Nach Verlauf von 48 Stunden sind sie alle vollständig entfärbt.

5. Die Zerstörung des dispersen Systems unter Entfärbung weist darauf hin, daß die bei der Bildung des Kolloids freiwerdende Salzsäure mit der dispersen Phase chemisch im Sinne der Gleichung:

reagiert. Andererseits lehren die Versuche, daß die Säure durch Dialyse nicht so schnell und weitgehend entfernt werden kann, daß sich ein wenigstens einigermaßen beständiges, wenn auch verdünntes Kolloid erhalten läßt.

Man muß also die freie Säure irgendwie unschädlich machen, und dazu eignet sich, wie durch eine besondere Versuchsreihe festgestellt wurde, am besten Ammoniak.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß überschüssiges Ammoniak überhaupt keine Kolloid-

bildung gestattet, sondern sogleich zur Abscheidung eines flockigen Niederschlages führt, verfahren wir weiter in der Weise, daß wir zu der abgemessenen Gummilösung bestimmte Volumina von $\frac{1}{5}$ n-Ammoniak hinzufügten und dann abgewogene Mengen des feingepulverten Ammoniumsalzes unter Umrühren eintrugen.

Ganz allgemein zeigte sich dabei, daß von vornherein die ammoniakhaltigen Flüssigkeiten viel dunkler braun sind als die ohne Ammoniakzusatz bereiteten. Daraus folgt, daß die Salzsäure im letzteren Falle sogleich im Augenblicke ihres Entstehens einen gewissen Anteil des kolloiden Bleidioxys zerstört und daß solche Lösungen von Anfang an viel ärmer an disperser Phase sind, als die bei Gegenwart von Ammoniak erzeugten.

Die in Tabelle I zusammengestellten Versuche 10—14 zeigen die Verhältnisse bei einer und derselben Menge Ammoniumhexachloroplumbat.

Tabelle I

Versuch Nr.	10	11	12	13	14
$\text{g}(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
ccm Gummilösung	250	250	250	250	250
ccm $\frac{1}{5}$ n- NH_3	2	4	6	10	15
Farbe anfangs	klar braun	klar dunkelbraun	klar dunkelbraun; opalisierend neutral	klar dunkelbraun; opalisierend neutral	braun; weißliche Flocken neutral
Reaktion ¹⁵⁾ anfangs . . .	sauer	schwach sauer			
Farbe nach 16 Stunden	fast farblos	hellgelb	dunkelgelb	braun	braun
Reaktion nach 16 Stunden	schwach sauer	neutral	neutral	ganz schwach alkalisch	ganz schwach alkalisch
Farbe nach 24 Stunden	farblos	farblos	hellgelb	hellbraun	hellbraun
Reaktion nach 24 Stunden	neutral	neutral	neutral	kaum alkalisch	kaum alkalisch.

¹⁵⁾ Gegen Lackmus.

Tabelle II

Versuch Nr.	15	16	17	18	19
$\text{g}(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
ccm Gummilösung	250	250	250	250	250
ccm $\frac{1}{5}$ n- NH_3	4	4	10	20	30
Farbe anfangs	klar dunkelbraun	klar dunkelbraun	dunkelbraun; geringer Niederschlag	trübe dunkelbraun; geringer Niederschlag	dunkelbraun; bedeutender Niederschlag
Reaktion anfangs	sauer	sauer	schwach sauer	neutral	schwach alkalisch
Farbe nach 16 Stunden		alle Lösungen etwas heller als anfangs			
Reaktion nach 16 Stunden	sauer	sauer	schwach sauer	neutral	schwach alkalisch
Farbe nach 64 Stunden	ganz hellbraun	hellbraun	klar braun; geringer Niederschlag	trübe braun; weißer Niederschlag	gelblich; weißer Niederschlag
Reaktion nach 64 Stunden	deutlich sauer	schwach sauer	kaum sauer	neutral	neutral

Aehnliche Bedingungen, jedoch unter Anwendung einer größeren Substanzmenge, stellen die in Tabelle II zusammengefaßten Versuche 15—19 dar.

Aus diesen beiden Versuchsreihen geht zunächst hervor, daß der Ammoniakzusatz nicht soweit getrieben werden darf, daß die Flüssigkeit neutral oder gar alkalisch reagiert, da sonst Bleihydroxyd (Versuch 18 und 19) sich ausscheidet. Am günstigsten erweist sich ein Zusatz von 20 ccm $\frac{1}{5}$ n-Ammoniak auf 1 g Ammoniumhexachloroplumbat und 250 ccm 0,1proz. Gummilösung.

Ferner ergeben die Versuche, bei denen eine höhere Konzentration an Ammoniumsalz zur Verwendung kam, hinsichtlich der Haltbarkeit des dispersen Systems ein günstigeres

Ergebnis als diejenigen, welche mit einer geringeren Menge des Salzes bereitet wurden. Z. B. wies die beim Versuche 17 resultierende Flüssigkeit noch nach 64 Stunden die rein dunkelbraune Färbung auf, die sie anfangs besessen hatte.

Deshalb erschien es nicht uninteressant, Versuche mit noch höheren Mengen Ammoniumhexachloroplumbat anzustellen, um zu ermitteln, bis zu welcher Höchstkonzentration man eine kolloide Lösung von Bleidioxid herstellen kann. Es war auch zu prüfen, ob der Ammoniakzusatz, der sich bei einer bestimmten Konzentration als der günstigste erwiesen hatte, in allen Fällen die brauchbarsten Ergebnisse liefert. Die diesbezüglichen Versuche 20—22 sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Versuch Nr.	20	21	22
$\text{g}(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$	1,0	1,0	1,0
ccm Gummilösung	250	250	250
ccm $\frac{1}{5}$ n- NH_3	7	14	20
Farbe anfangs	trübe braun	trübe dunkelbraun	trübe dunkelbraun; geringer Niederschlag
Reaktion anfangs	sauer	schwach sauer	kaum sauer
Farbe nach 4 Tagen	hell gelbbraun	klar braun	trübe dunkelbraun
Reaktion nach 4 Tagen . .	sauer	schwach sauer	kaum sauer

Diese Versuche lehren, daß auch bei Anwendung von mehr als 0,5 g Ammoniumhexachloroplumbat die angegebene Menge von Ammoniak — also 20 ccm $\frac{1}{5}$ n-Ammoniak auf 250 ccm 0,1proz. Gummilösung — das beste Resultat ergibt. Andererseits zeigen die Versuche aber, daß eine höhere Konzentration des Ammoniumsalzes nicht empfehlenswert ist, da schon

bei Verwendung von 1 g eine geringe Ausflockung des Kolloids zu beobachten ist.

Weiterhin wurde der Einfluß der Konzentration der Gummilösung auf die Haltbarkeit und die Konzentration des kolloiden Bleidioxids untersucht. Die Ergebnisse der diesbezüglichen Versuche 23—28 sind in Tabelle IV und V zusammengestellt.

Tabelle IV

Versuch Nr.	23	24	25
$\text{g}(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$	0,5	1,0	2,0
ccm 0,2proz. Gummilösung	250	250	250
ccm $\frac{1}{5}$ n- NH_3	10	20	40
Farbe anfangs	klar braun	klar dunkelbraun; kaum durchsichtig	schwarz braun; etwas flockig
Reaktion anfangs	kaum sauer	sauer	sauer
Farbe nach 3 Tagen	hell gelb	klar braun	dunkelbraun; etwas trübe
Reaktion nach 3 Tagen . .	kaum sauer	sauer	sauer

Mit 0,2 und 0,4proz. Gummilösung lassen sich somit in der Tat Lösungen von höherem Gehalte an disperser Phase gewinnen. Und zwar ergibt sich, wie auch sonst schon von verschiedenen Seiten festgestellt worden ist, daß einer Lösung des Schutzkolloids von bestimmtem Gehalte auch eine bestimmte Höchst-

konzentration des zu schützenden Kolloids entspricht: Bei 0,1proz. Gummilösung lassen sich bis 4 g, bei 0,2proz. Lösung etwa 8 g, bei 0,4proz. Lösung ungefähr 16 g Ammoniumhexachloroplumbat pro Liter Gummilösung einrühren, ohne daß wesentliche Ausfällung oder Zersetzung unter Abscheidung von Blei-

Tabelle V

Versuch Nr.	26	27	28
g $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$	1,0	2,0	4,0
ccm 0,4proz. Gummilösung	250	250	250
ccm $\frac{1}{5}$ n-Ammoniak	20	40	80
Farbe anfangs	klar dunkel- braun	trübe; schwarzbraun; geringer weißer Niederschlag	trübe; schwarzbraun; etwas flockig; wenig weißer Niederschlag
Reaktion anfangs	sauer	sauer	sauer
Farbe nach 16 Stunden	klar braun	trübe dunkelbraun	trübe schwarzbraun
Reaktion nach 16 Stunden	sauer	sauer	sauer

chlorid eintritt, vorausgesetzt, daß pro 1 g des Ammoniumsalzes 20 ccm $\frac{1}{5}$ n-Ammoniak in der Lösung anwesend sind.

Die Art und Weise, wie man das Ammoniak am vorteilhaftesten zusetzt, wurde ebenfalls untersucht. Wenn von Anfang an die gesamte abgemessene Ammoniakmenge der Gummilösung zugesetzt wird, so treffen ja die ersten Anteile des eingerührten Ammoniumhexachloroplumbes auf eine höhere Ammoniakkonzentration als der Rest. Deshalb wurde geprüft, ob es nicht vorteilhafter sein würde, wenn man die Mengen von Ammoniumsalz und Ammoniak abwechselnd in kleinen Anteilen in die Flüssigkeit eintragen würde. Die Versuche lehrten, daß es vollkommen gleichgültig ist, in welcher der beiden Arten man verfährt, und daher arbeiteten wir so, daß wir zuerst die ganze nötige Menge von $\frac{1}{5}$ n-Ammoniak zu der Gummilösung hinzufügten und dann die abgewogene Menge des feingepulverten Ammoniumsalzes einrührten.

6. Zur Untersuchung des dispersen Systems wurden nun entsprechend den Bedingungen von Versuch 25 durch Eintragen von je 8 g Ammoniumhexachloroplumbes in je 1000 ccm 0,2proz. Gummilösung unter Zusatz von je 160 ccm $\frac{1}{5}$ n-Ammoniak größere Mengen von kolloidem Bleidioxid hergestellt. Die Flüssigkeiten wurden filtriert — sie passierten die Papierfilter glatt, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden — und der Dialyse in Pergamentpapierschläuchen, die einige Zeit schon in reinem Wasser gelegen hatten, unterworfen. Die Dialyse mußte in allen Fällen ziemlich lange fortgesetzt werden; nach sieben Tagen war — bei täglich viermaligem Wasserwechsel — im Diffusate weder Chlorion noch Bleion mehr nachweisbar. Von der dispersen Phase war während dieser ausgiebigen Dialyse nicht die geringste Spur in das Außenwasser diffundiert.

Der Gehalt der kolloiden Lösungen an Bleidioxid wurde so ermittelt, daß man ab-

gemessene Mengen der durch Dialyse gereinigten Flüssigkeiten eindunstete und die Rückstände in Bleisulfat überführte. Im Durchschnitt ergab sich ein Gehalt von 60 mg wasserfreiem Bleidioxid auf 100 ccm des dispersen Systems.

Die dialysierten Flüssigkeiten sind ziemlich haltbar. Sie lassen sich, ohne zu koagulieren, durch Papier filtrieren und vertragen höhere Temperaturen, gehen aber, wie bei den Analysen beobachtet wurde, bei dem Versuche, sie durch Eindunsten auf dem Wasserbade zu konzentrieren, regelmäßig zugrunde. Ein reversibles Sol läßt sich also auf diese Weise nicht gewinnen.

Ihre Farbe ist tief dunkelbraun, verblaßt aber, wenn man die Kolloide in offenen Gefäßen stehen läßt, nach und nach; nach Verlauf von 14 Tagen ist eine merkliche Aufhellung zu konstatieren.

Bei dem kataphoretischen Versuche (110 Volt Spannung) zeigte es sich, daß die Lösungen am negativen Pole zunächst heller, dann farblos werden. Schließlich rückt langsam eine deutliche Grenzschicht zwischen farbloser und brauner Flüssigkeit nach der Anode hin. Das kolloide Bleidioxid wandert also zur Anode. Ein Ausflocken der dispersen Phase wurde bei unseren Kolloiden nicht beobachtet.

Schließlich haben wir auch noch das Verhalten solcher Kolloide Elektrolyten gegenüber — zur Anwendung kamen: Salzsäure, Salpetersäure, Natronlauge, Natrium- und Bariumchlorid, sowie Aluminiumsulfat in verschiedenen Konzentrationen — studiert. Diese Versuche, deren Ergebnisse in Tabelle VI zusammengestellt sind, wurden so ausgeführt, daß man je 2 ccm bzw. 5 ccm der kolloiden Lösung mit der gleichen Menge des betreffenden Elektrolyten in Reagensgläsern bei gewöhnlicher Temperatur versetzte und die Veränderungen, die sich vollzogen, von Zeit zu Zeit beobachtete.

Tabelle VI

Normalität des Elektrolyten		2n	1n	0,5n	0,25n	0,1n	0,05n	0,01n
HCl	Entfärbung nach	3 Min.	5 Min.	10 Min.	30 Min.	ca. 12 Stunden	ca. 20 Stunden	ca. 50 Stunden
HNO ₃	Entfärbung nach	1 Stunde	1½ Stunden	2 Stunden	4 bis ca. 24 Stunden			
NaOH	nach 1 Tag	etwas heller						
	nach 3 Tagen	farblos bis hellgelb						
NaCl	nach 14 Tagen	hellbraun, geringer Niederschlag von Bleichlorid						
BaCl ₂	nach 14 Tagen	hellbraun, geringer Niederschlag von Bleichlorid						
Al ₂ (SO ₄) ₃	nach 14 Tagen	hellbraun, Niederschlag von Bleisulfat.						

Im allgemeinen sind die erhaltenen Resultate folgende:

a) Salzsäure: Die Flüssigkeiten werden farblos, indem das Bleidioxid als Chlorid in Lösung geht. Bei den höheren Salzsäurekonzentrationen vollzieht sich die Zersetzung schnell, von einer bestimmten Verdünnung an sehr langsam.

b) Salpetersäure: Ihr Verhalten ist dem der Salzsäure ähnlich. Die Lösungen werden farblos, aber die Auflösung vollzieht sich mit geringerer Geschwindigkeit und die zur vollständigen Auflösung nötige Zeit nimmt mit der wachsenden Verdünnung der Salpetersäure etwa gleichmäßig zu.

c) Natronlauge: Auch unter der Einwirkung von Natronlauge findet starke Aufhellung statt.

d) Natriumchlorid: Die Flüssigkeiten werden langsam etwas heller und scheiden einen geringen Niederschlag von Bleichlorid aus. Eine eigentliche Ausflockung ist nach 14 Tagen noch nicht zu bemerken.

e) Bariumchlorid: Verhält sich ganz genau wie Natriumchlorid.

f) Aluminiumsulfat: Wirkt ähnlich; nur bildet sich hier ein stärkerer Niederschlag von Bleisulfat.

Auffallend ist, daß die mit den drei letztgenannten Elektrolyten versetzten kolloiden Lösungen nach 14 Tagen noch dunkler braun sind, als eine gleich alte Vergleichsflüssigkeit, die aus 1 Vol. Kolloid und 1 Vol. Wasser besteht.

Zur Kenntnis der Adsorption, VII. Adsorption und Hydrolyse.

Von Adam Rakowski (Moskau).

(Eingeg. am 14. Dez. 1912)

Nehmen wir an, daß die Stärke bei der Einwirkung von Alkalien Amylate liefert — chemische Verbindungen, welche den Alkoholaten und Saccharaten analog sind, ferner daß auf ein Äquivalent des genommenen Metalls n Komplexe $C_6H_{10}O_5$ kommen; ein Milliäquivalent der Stärke $(C_6H_{10}O_5)_n = 162,08 n$. Bezeichnen wir die Stärke mit AmH, das Amylat mit AmM. Die Stärke adsorbiert gleichzeitig mit dem Alkali auch Wasser, folglich wird in der festen Phase¹⁾ die hydrolytische Dissoziation der Stärke

¹⁾ Das adsorbierte Wasser löst sich in der Stärke.

erfolgen. Wollen wir die anfängliche Konzentration des Alkalis mit a Milliäquivalenten im Volum v , das Gewicht der Stärke m gr = $\frac{1000 m}{162,08 n}$ = N Milliäquivalente bezeichnen und annehmen, daß nach Erreichung des Gleichgewichts sich x Milliäquivalente des Amylats AmM gebildet haben, daß von der freien Stärke $N - x$, vom freien Alkali $a - x$ Milliäquivalente nachgeblieben sind. Alle Ausrechnungen wollen wir unter Annahme eines konstanten Volumens, nämlich 100 ccm vornehmen. Nach dem Gesetz der Hydrolyse erhalten wir

$$\frac{x}{(N - x)(a - x)} = k_n = \text{konst.} \quad (1)$$