Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide

(„Kolloid - Zeitschrift“)

Wissenschaftliche und technische Rundschau
:: für das Gesamtgebiet der Kolloide ::

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

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 16.

Metall-Organosole.

Von C. Amberger.

(Eingegangen am 5. Aug. 1912)

(Mitteilung aus der Königl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel zu Erlangen.)

Eine große Anzahl natürlicher Elemente und Verbindungen sind durch die Fortschritte der Kolloidchemie im Laufe der letzten Jahre in pseudolöslichen Zustand übergeführt worden. In der weitaus überwiegenden Mehrheit tragen diese Kolloide Hydrosolcharakter, ihnen diente Wasser als lösendes Medium. Kolloide in organischen Dispersionsmitteln sind weniger bekannt, und auf dem Gebiete der nach E. A. Schneider benannten Organosole ist bisher weniger gearbeitet worden.

Die chemische Natur eines Dispersionsmittels ist nicht von prinzipieller Bedeutung für seine Fähigkeit, einen zweiten Stoff in kolloidem Zustand zu halten. Schon Th. Graham wußte, daß sich verschiedene Dispersionsmittel ohne Aufhebung des kolloiden Zustandes gegenseitig ersetzen können. Je nach dem Dispersionsmittel — Wasser, Alkohol, Schwefelsäure — bezeichnete er die betreffenden Sole als Hydrosol, Alkosol und Sulphosol.

Metall-Organosole sind meines Wissens zuerst von E. A. Schneider¹⁾ erhalten worden, indem er z. B. durch mehrmonatliches Dialysieren eines Silberhydrosols gegen absoluten Alkohol das Alkosol des Silbers darstellte. E. A. Schneider konnte durch dieses von Th. Graham zuerst für Kieselsäure benutzte Verfahren Organosole des Silbers in einer Konzentration von 0,155 g in 100 ccm gewinnen. In neuester Zeit gelang es The Svedberg²⁾ auf

dem von G. Bredig gezeigten Wege durch eine Verbesserung des G. Bredig'schen Verfahrens, unter Anwendung oszillatorischer Entladungen, zum Teil prachtvoll gefärbte Organosole von Leicht- und Schwermetallen zu erhalten. Die Metallorganosole E. A. Schneider's und The Svedberg's sind reine Pseudolösungen, bestehend aus Kolloid und Lösungsmittel; sie sind aber verhältnismäßig arm an gelöstem Kolloid. Bekanntlich besitzen organische Kolloide die Fähigkeit, in relativ geringen Mengen anorganischen Kolloiden hinzugefügt, die Ausfällung der letzteren durch Elektrolyte zu verhindern bzw. zurückzuhalten. R. Zsigmondy³⁾ bezeichnet diese Wirkung der organischen Kolloide als Schutzwirkung auf die Teilchen der Hydrosole. Diese Schutzwirkung organischer Kolloide auf anorganische Hydrosole wurde zuerst von E. v. Meyer und A. Lottermoser⁴⁾ bei Silberhydrosol beobachtet, das bei Gegenwart von Eiweißsubstanzen keine Ausflockung durch Salzzusatz zeigte. Lobry de Bruyn⁵⁾ erhält durch Anwendung gelatinehaltiger Lösungen zahlreiche anorganische Hydrosole in beständigem Zustande. Diese Beobachtungen, daß der Zusatz sehr beständiger Kolloide (Leim, Eiweiß) hindernd auf die Gelbildung in unbeständigen Kolloiden wirkt, führten einen wesentlichen Fortschritt der Kolloidchemie herbei, indem mit dieser Erkenntnis das Auffinden allgemeiner Methoden verbunden war zur Dar-

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **25**, 1166 (1892).

²⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 3616—3620 (1905); **39**, 1705—1713 (1906).

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. **40**, 697—719 (1902).

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) **56**, 241—247 (1897).

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **19**, 236—249 (1900).

stellung ganzer Gruppen von Stoffen in kolloidem Zustand. Es ist unter anderen, z. B. von C. Paal⁶⁾, gezeigt worden, daß sich fast beliebige Stoffe in kolloiden Zustand überführen lassen, falls man die Entstehungsreaktionen in Gegenwart geringer Mengen Eiweißspaltungsprodukte — der Protalbinsäure und der Lysalbinsäure — vor sich gehen läßt.

Wie nun vor einer Reihe von Jahren C. Paal (l. c.) unter Anwendung geringer Mengen seiner Eiweißspaltungsprodukte als Schutzkolloide hochwertige Metallhydrosolen in flüssigen und festen Formen erhalten konnte, so lassen sich auch Metallorganosole mit relativ hohem Gehalt an anorganischer Komponente gewinnen, wenn sie als sogenannte Adsorptionsverbindungen mit Wollfett oder dessen unverseifbaren Anteilen dargestellt werden.

Das Wollfett ist bekanntlich ein kompliziertes Gemisch aus Estern des Cholesterins und Isocholesterins mit verschiedenen Fettsäuren wie Cerotinsäure, Lanocerinsäure, Karnaubasäure, Stearinsäure und anderen. In neuerer Zeit sind von O. Darmstädter und I. Lifschütz im Wollfett noch andere Alkohole aufgefunden worden, durch deren Anwesenheit zum Teil die Hydrophylie des Wollfettes bedingt sein soll.

Unter geeigneten Bedingungen nun vermag Wollfett, insbesondere aber dessen nach Behandlung mit Alkalien resultierende Produkte auf die in ihrer Anwesenheit erzeugten anorganischen Kolloide eine ähnliche Schutzwirkung auszuüben wie die Eiweißspaltungsprodukte C. Paal's.

Dem Wollfett kommt bekanntlich die Eigenschaft zu, große Mengen Wasser resp. wässrige Lösungen in sich aufzunehmen, wenn sie damit verrieben werden, ohne die salbenartige Konsistenz zu verlieren. Das Deutsche Arzneibuch verlangt z. B., daß Wollfett die doppelte Gewichtsmenge Wasser zu binden vermag. Da nun Wollfett nur in organischen Lösungsmitteln löslich ist, die zur Erzeugung des Kolloids nötigen Metallsalze aber größtenteils nur wasserlöslich sind, war es selbstverständlich nicht möglich, ähnlich wie in der von C. Paal angegebenen Weise durch Zusatz von Metallsalzlösungen zu dem gelösten Schutzkolloid das Kolloid zu erhalten; dagegen war es infolge der oben erwähnten großen Hydrophylie des

Wollfettes und insbesondere seiner unverseifbaren Anteile möglich, denselben wesentliche Mengen wässriger Metallsalzlösungen einzuverleiben, ohne deren salbenartige Konsistenz zu ändern.

Verreibt man nun derartiges mit wässrigen Lösungen von Metallsalzen imprägniertes Wollfett mit ätzenden Alkalien, so entstehen durch Umsetzung die entsprechenden Schwermetallhydroxyde bzw. Oxyde, und zwar nicht in Form unlöslicher Niederschläge, sondern als Kolloide. Wählt man für diese Versuche Schwermetallsalze bzw. Oxyde, die leicht zu Metall reduzierbar sind, wie z. B. Verbindungen von Silber, Gold, von Platinmetallen, so gelangen auch diese Elemente in kolloider Form zur Abscheidung. Diese Produkte zeigen dann nach Entfernung des Wassers und der Elektrolyte die bemerkenswerte Eigenschaft, Organosole zu bilden mit allen den Lösungsmitteln, die Wollfett lösen, wie Aether, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff u. a. Durch Anwendung von Wollfett und den zur Erzeugung des Kolloids dienenden Schwermetallsalzlösungen in bestimmten Mengenverhältnissen hat man es in der Hand, Produkte darzustellen, welche einen im voraus bestimmbaren Prozentgehalt an anorganischem Kolloid enthalten.

I. Darstellung von Silber-Organosolen.

Das Hydrosol des Silbers ist unter den verschiedensten Versuchsbedingungen und in den verschiedensten Modifikationen erhalten worden; so z. B. als reines Hydrosol in verdünnter Lösung von G. Bredig⁷⁾ durch elektrolytische Kathodenzerstäubung von Silberdrähten unter Wasser im Lichtbogen; ferner von A. Gutbier⁸⁾ durch Reduktion verdünnter Silberlösungen mit Hydrazinhydrat. Als festes Hydrosol in Gegenwart einer Schutzkomponente ist es z. B. von C. Paal⁹⁾ dargestellt worden, und zwar in fester Form mit hohem Silbergehalt.

Als Organosol ist das kolloide Silber meines Wissens zuerst von E. A. Schneider¹⁰⁾ gewonnen worden, indem er es in der Weise darstellte, daß er das Hydrosol des Silbers

⁶⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 2206—2218, 2219—2223, 2224—2236 (1902); **38**, 526—546, 1388 bis 1394 (1905); **37**, 129—139, 3862—3881 (1904).

⁷⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 951—954, und Anorganische Fermente (Leipzig 1901).

⁸⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 347—356 (1902).

⁹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 2222—2236, (1902).

¹⁰⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **25**, 1166—1167 (1902).

längere Zeit gegen absoluten Alkohol dialysierte.

Kolloides Silber als Organosol mit Wollfett.

In 15 g kaltes Wollfett wird in sehr kleinen Portionen unter stetigem Umrühren der Salbenmasse eine Lösung von 3,5 g Silbernitrat in 5 ccm Wasser eingetragen. Nachdem die Silberlösung vollständig in das Wollfett eingetragen ist, läßt man die Salbenmasse einige Stunden stehen und erzeugt hiernach unter stetigem Umrühren der Salbenmasse durch allmählichen Zusatz einer Lösung von 1 g Natriumhydroxyd in 5 ccm Wasser im Salbenkörper das Oxyd des Silbers in kolloider Form. Die Salbenmasse färbt sich auf Zusatz der Natronlauge zunächst anfangs gelb, dann braun. Das so gebildete Silberoxyd in Adhäsion mit Wollfett löst sich in Chloroform, Aether, Petroläther mit brauner Farbe zu einer im auffallenden Lichte undurchsichtigen, im durchfallenden Lichte durchsichtigen Flüssigkeit von braungelber bis braunroter Farbe. Das so erhaltene Silberoxyd ist jedoch nur kurze Zeit als Oxyd beständig, schon nach längerem Stehen auch im Dunkeln ändert sich die braune Farbe des Salbenkörpers und geht in Schwarzbraun über, indem unter dem reduzierenden Einfluß gewisser im Wollfett vorhandener Stoffe eine teilweise Reduktion des Oxydes zu elementarem Silber in kolloider Form erfolgt. Die Reduktionswirkung wird unter dem Einfluß des Lichtes und gelinder Wärme eine raschere und vollständigere; insbesondere wenn durch öfteres Umrühren der Salbenmasse auch die tiefer liegenden Schichten des Salbenkörpers der Lichtwirkung ausgesetzt werden. Nach zirka sechsstündigem Stehen am Lichte hat die Salbenmasse eine gleichmäßig schwarzbraune Farbe angenommen und die Reduktion des Oxydes zu elementarem Silber ist eine vollständige geworden. Die Salbenmasse löst sich vollkommen und leicht in Chloroform, Aether, Petroläther mit braunroter, dem Silberhydro-sol gleichenden Farbe.

Zur Entfernung der entstandenen Reaktionsnebenprodukte werden 10 g des Präparates in 50 ccm Chloroform gelöst und zur Lösung 50 ccm Petroläther und frischgeglühtes Chlorkalzium in Körnern zugegeben, um so das abgeschiedene Wasser und die im Wasser gelösten Elektrolyte aus der Chloroformlösung zu entfernen. Nach zirka fünfstündigem Stehen wird die Chloroform-Petrolätherlösung von dem

Bodensatz soweit als möglich abgegossen und nach dem Verdunsten des Chloroform-Petroläthers das Organosol des Silbers wieder in der ursprünglichen, salbenartigen Konsistenz, nunmehr elektrolytfrei, erhalten.

Das Präparat war besonders leicht löslich in Chloroform, leicht in Aether und Petroläther, insbesondere aber auch in fetten Ölen und in Paraffin. Hinsichtlich seiner Farbe zeigte das Organosol in den verschiedenen Lösungsmitteln keinerlei Verschiedenheit gegenüber dem gelösten Silberhydro-sol C. Paal's.

Analyse des Präparates: Der Silbergehalt des Präparates wurde in der Weise ermittelt, daß eine Menge Substanz im Porzellantiegel verbrannt, wiederholt mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand nochmals stark gegläut wurde

Sbst.: 1,2530 = Gef. Ag = 0,1240

Proz. Ag = 9,896 g Ag.

Um von diesem Präparate zu einem höherprozentigen silberreicheren zu gelangen, wurden 10 g der noch nicht von den Reaktionsnebenprodukten befreiten Salbenmasse in 50 ccm Chloroform gelöst und zur Lösung absoluter Alkohol bis zur völligen Ausflockung des Kolloids zugegeben. Es waren etwa 50 ccm Alkohol nötig, um die Fällung vollständig zu machen. Der schwarzbraune, voluminöse Niederschlag setzt sich langsam zu Boden, die überstehende nur schwach gelbgefärbte Flüssigkeit wird soweit als möglich abgegossen; der Rückstand wird auf ein kleines Filter gesammelt, mit 96proz. Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Es resultieren schwarze, feste Stücke, die sich auch im trockenen Zustande noch vollkommen in Chloroform, Aether, fetten Ölen und Paraffin lösen.

Sbst.: 0,231 g. Gef. Ag = 0,116 g.

Proz. Ag = 50,2 Proz. Ag.

Der Versuch, auf direktem Wege durch Eintragen konzentrierter Silbernitratlösung in das Wollfett und Umsetzen dieser mit Natronlauge silberreichere Präparate zu erhalten, mißlang, weil das fertige Präparat bei dem Versuch, es zu lösen, den größten Teil des Silbers in unlöslicher Form abschied.

Dagegen gelingt es, in der nachstehend beschriebenen Weise mittels der nicht verseifbaren Anteile des Wollfettes noch lösliche Präparate herzustellen, deren Silbergehalt bis über 70 Proz. beträgt.

Das Wollfett besteht bekanntlich aus Estern hochmolekularer Fettsäuren mit ebensolchen

Alkoholen, unter welch letzteren Cholesterin und Isocholesterin vorwiegen. Verseift man nun Wollfett, so kann man jene Alkohole von den gebildeten Seifen durch Extraktion mit Aether trennen. Dieser nicht verseifbare Anteil des Wollfettes besitzt nun eine wesentlich höhere Schutzwirkung wie das Wollfett selbst und unter Verwendung dieser aus der Wollfettseife durch Aether extrahierbaren Substanz gelingt es, lösliche Präparate zu erhalten, die besonders reich an anorganischem Kolloid sind.

Darstellung der Wollfett-Alkohole.

100 g Wollfett werden unter stetigem Umrühren mit alkoholischer Kalilauge 40:200 auf dem Wasserbade verseift und nach dem Verseifen noch so lange erhitzt, bis die verseifte Masse trocken ist. Die harte, trockene, braungelb gefärbte Masse wird zerkleinert und mit absolutem Aether extrahiert. Die klar filtrierte Aetherlösung hinterläßt nach dem Verdunsten des Aethers eine feste, wachsartige Masse von braungelber Farbe, die sich in organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Benzol usw., löst.

Darstellung von Silber-Organosolen unter Verwendung der Wollfett-Alkohole.

I. Zur Gewinnung eines zirka 25proz. Präparates wird 3,75 g Wollfettalkohol durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade geschmolzen und in die geschmolzene Masse eine warme Lösung von 2,06 g Silbernitrat in 3 ccm Wasser unter ständigem Umrühren der Salbenmasse eingetragen. Dabei färbt sich die Masse durch partiell reduziertes Silber braun; nach völligem Erkalten wird die mit Silberlösung imprägnierte Masse fest und pulverisierbar. Nach zirka zehnstündigem Stehen an einem dunklen Ort wird das Präparat durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur salbenartigen Konsistenz erweicht und nun in der Salbenmasse durch Eintragen einer heißen Lösung von

0,55 Natriumhydroxyd in 0,7 ccm Wasser zunächst das Silberhydroxyd resp. Silberoxyd erzeugt. Bei weiterem Erwärmen färbt sich die Masse rasch dunkler und durch die in der organischen Komponente vorhandenen reduzierenden Stoffe wird das Oxyd in elementares Silber in kolloidem Zustand übergeführt. Die Masse färbt sich dabei schwarzbraun, wird in der Kälte rasch fest, wachsartig und löst sich leicht in Chloroform, Aether und Petroläther. Zur Entfernung der gebildeten Reaktionsnebenprodukte wurde das Präparat in Chloroform-Petroläther gelöst (je 35 ccm) und die ätherische Lösung durch Trocknen über frisch ausgeglühtem Chlorcalcium von Wasser und den darin gelösten Nebenprodukten befreit. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel an der Luft resultierte das Kolloid in harten, spröden, schwarzgefärbten Stücken, die sich besonders leicht in Chloroform, leicht auch in Aether, Petroläther, fetten Ölen und Paraffin lösten.

Die Farbe dieser Organosole glich dem Hydrosol des kolloiden Silbers; schwarzbraun und durchsichtig im auffallenden Lichte, durchsichtig braunrot im durchfallenden Lichte.

Sbst.: 0,104 g. Gef. Ag = 0,021 g

Proz. Ag = 20,1.

II. Zur Gewinnung eines höherprozentigen Präparates wurden 0,75 g des vorstehend beschriebenen 20proz. Präparates in 6 ccm Aether gelöst und durch 10 ccm absoluten Alkohol das Kolloid aus seiner Lösung gefällt. Der braunrote flockige Niederschlag wird auf einem gehärteten Filter gesammelt und mit wenig Alkohol nachgewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft resultieren feste, harte, in dünner Schicht metallisch glänzende Stücke, die sich noch leicht und vollständig in Chloroform, schwerer in Aether nach gelindem Erwärmen mit der dem kolloiden Silberhydrosol charakteristischen Farbe lösten:

Sbst.: 0,08 g. Gef. Ag = 0,066

Proz. Ag = 74,3.

Das Organosol des Goldes.

Von C. Amberger.

(Eingegangen am 5. Aug. 1912)

(Mitteilung aus der Königl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel zu Erlangen.)

Das Hydrosol des Goldes ist ebenso wie das kolloide Silber unter den verschiedensten Versuchsbedingungen erhalten worden, teils in Form reiner, flüssiger Hydrosole ohne Schutzkomponente, teils in Kombination mit organi-

schen Schutzkolloiden in Form von festen Hydrosolen mit hoher Konzentration an kolloidem Gold. Sehr verdünnte Lösungen an kolloidem Gold sind z. B. durch Reduktionsprozesse ohne Schutzkolloid erhalten worden