

Vor längerer Zeit ist es C. Paal in Gemeinschaft mit W. Leuze^{*)} gelungen, Quecksilbersulfid in kolloider Form von großer Beständigkeit zu erhalten. Es ist möglich, nach dieser von C. Paal angegebenen Methode Adsorptionsverbindungen des Quecksilbersulfids mit bis zu 85 Proz. HgS zu erhalten, die sich spielend leicht in Wasser lösen und auch nach jahrelanger Aufbewahrung nichts von ihren kolloiden Eigenschaften verlieren.

*) Dissertation (Erlangen).

Wie im vorstehenden gezeigt wurde, entsteht bei der Reduktion von Quecksilberoxydunnitrat in Anwesenheit von Protalbin- resp. Lysalbin-Säure neben Quecksilber sekundär kolloides Quecksilbersulfid. Ich bin nun der Ansicht, daß dieses Quecksilbersulfid mit seiner hohen Beständigkeit neben den Eiweißspaltungsprodukten als zweites Schutzkolloid wirkt und daß erst durch die gemeinsame Wirkung beider Schutzkomponenten die relativ hohe Beständigkeit der im Vorstehenden beschriebenen Präparate ermöglicht wird.

Ueber die Herstellung des Hydrosols der Wolframsäure¹⁾.

Von Arthur Müller.

(Eingegangen am 29. Oktober 1910)

Bereits in einer seiner grundlegenden Arbeiten hat Th. Graham²⁾ die Herstellung und die Eigenschaften eines Hydrosols der Wolframsäure beschrieben. Die Herstellung beruhte auf der Dialyse einer mit Salzsäure versetzten 5prozentigen Lösung von Natriumwolframat. Auf diesem Wege wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche weder durch Erwärmung noch durch Elektrolytwirkung ausflockte. Diese auffällige Unempfindlichkeit gegenüber Einflüssen, welche bei den meisten anderen Solen koagulierend wirken, ferner insbesondere auch der Umstand, daß derartige Lösungen ganz beträchtliche Gefrierpunktdepressionen ergeben, haben mehrfach dazu Anlaß gegeben, deren kolloiden Charakter überhaupt zu bezweifeln. A. Sabanejeff³⁾ hielt z. B. die Graham'sche „flüssige Wolframsäure“ für eine amorphe Modifikation des Natriumsalzes der Metawolframsäure und Klein⁴⁾ vermutete hierin die Parawolframsäure $12 \text{ WO}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$. — In neuerer Zeit hat N. Pappadà⁵⁾ durch Auflösen gefällter Wolframsäure in Oxalsäure und längere Dialyse dieser Lösung ein relativ verdünntes Hydrosol hergestellt, das beim Erwärmen koagulierte. Bei kryoskopischen Untersuchungen dieser Lösung wurde nachgewiesen, daß sie keine merkliche Gefrierpunktdepression aufweist; hieraus schließt N. Pappadà, daß hier tatsächlich ein Hydrosol der Wolframsäure vor-

liegt, während die von Th. Graham beschriebene Lösung als kolloide Wolframsäure gemengt mit unzersetztem Natriumwolframat anzusehen sei. Immerhin äußerte sich noch in jüngster Zeit H. Freundlich⁶⁾ über diesen Gegenstand folgendermaßen: „Die Molybdän- und Wolframsäuresole sind kaum noch Kolloide zu nennen, sondern dürfen als Beispiele von Semikolloiden gelten.“

Die nachstehend beschriebenen Versuche gingen von dem Gedanken aus, auf einem anderen Wege, und zwar ausgehend von Chloriden des Wolframs, welche bei der Zersetzung mit Wasser Wolframsäure und Salzsäure ergeben, unter geeignet gewählten Bedingungen zu einem Hydrosol der Wolframsäure zu gelangen. Dieser Gedanke lag nahe, denn bereits J. Berzelius⁷⁾ war zur Herstellung „löslicher Molybdänsäure“ von Molybdänchlorid ausgegangen, aus welchem zunächst mittels Ammoniak das Hydrogel der Molybdänsäure hergestellt wurde; beim hierauf folgenden Auswaschen der Elektrolyte bis zu einem bestimmten Grade erfolgte die Dispersion des Niederschlags zu einem Sol. In ganz ähnlicher Weise hat J. Berzelius ferner aus Siliziumfluorid durch Ausfällung ein Gel und im weiteren Verlaufe durch Auswaschen desselben ein Hydrosol der Kieselsäure erhalten.

Für die entsprechenden Versuche zur Herstellung kolloider Wolframsäure erwies sich die Verwendung des Wolframoxytetrachlorids WOCl_4 als besonders vorteilhaft. Man stellt am besten

¹⁾ S. van Bemmelen-Gedenkbuch 416.

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (4) 3, 127 (1864).

³⁾ Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 27, 53 (1895); 29 (1897).

⁴⁾ Bull. Soc. chim. (2) 36, 643 (1881).

⁵⁾ Gazz. chim. ital. 32, II., 22–28 (1902).

⁶⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 415.

⁷⁾ Ann. Phys. u. Chem. (2) 6, 336, 369 (1826).

eine Lösung her, indem man 5 g dieses Stoffes⁸⁾ in 25 ccm wasserfreiem Aether durch Umschwenken auflöst, worauf man 25 ccm absoluten Alkohol hinzufügt, nach kurzem Absitzenlassen durch ein trockenes Filter in einen 100 ccm fassenden Meßkolben filtriert und bis zur Marke mit absolutem Alkohol auffüllt.

Wird diese Lösung tropfenweise in Wasser einfließen gelassen oder fügt man ihr selbst tropfenweise Wasser zu, so scheidet sich in jedem Falle sogleich ein flockiger, bläulich-weißer Niederschlag von Wolframsäurehydrat aus. Filtriert man diese Fällung rasch ab, so geht, besonders beim darauffolgenden Auswaschen mit Wasser, eine stark getrübe Flüssigkeit durchs Filter, die bei Zusatz von Neutralsalzlösungen äußerst leicht ausflockt und sich schon hierdurch als typische kolloide Lösung erweist. Dieser Vorgang bildet also ein völliges Analogon der oben erwähnten Methode zur Herstellung des Hydrogels der Molybdänsäure. Die Versuche wurden nach dieser Richtung nicht weitergeführt, weil sie nichts grundsätzlich Neues erwarten ließen.

Hingegen ließen die neueren Anschauungen über den Vorgang der Entstehung kolloider Lösungen vermuten, daß bei entsprechender Verminderung der Lösungskonzentration die Abscheidung der Wolframsäure so geleitet werden kann, daß es zunächst gar nicht zur Bildung des Hydrogels kommt, sondern daß sie von Haus aus in der feinen Zerteilung des Hydrosols entsteht. Mit anderen Worten, das Sol sollte nicht nachträglich durch Dispersion des primär ausgefällten Gels (wie bei der Methode von J. Berzelius), sondern durch Kondensation gebildet werden.

Die angestellten Versuche bestätigten vollkommen, daß diese Voraussetzungen auf sehr einfache Weise zur Entstehung kolloider Lösungen der Wolframsäure führen. Man löst am besten, wie oben beschrieben wurde, 5 g Wolframtetrachlorid in 25 ccm Aether und 25 ccm Alkohol und ergänzt die klarfiltrierte Flüssigkeit nunmehr mit absolutem Alkohol auf 250 ccm. Diese Stammlösung (in der Folge kurz mit Lg bezeichnet) ist in verschlossenen Gefäßen einige Zeit unverändert haltbar; versetzt man sie mit Wasser, so fällt zunächst kein Niederschlag aus, es treten jedoch hierbei die Erscheinungen auf, welche nachstehend zusammengestellt sind:

1. 25 ccm Lg + 25 ccm Wasser (1:1); die Mischung bleibt zunächst völlig klar; nach einer Stunde zeigt sich eine ganz minimale Trübung, die im Lichtkegel einer Sammellinse besonders deutlich zu beobachten ist. Nach 24 Stunden ist eine geringe Menge feinpulverigen Niederschlags ausgefallen, die darüber stehende Lösung ist jedoch klar. Nach etwa zehn Tagen trübt sich die ganze Flüssigkeit, diese Trübung nimmt sukzessive bis zu milchigem Aussehen zu.

2. 25 ccm Lg + 50 ccm Wasser (1:2); die Mischung ist zuerst klar, trübt sich jedoch nach wenigen Minuten deutlich. Nach 24 Stunden ist Hydrogel in groben Flocken ausgefallen.

3. 25 ccm Lg + 75 ccm Wasser (1:3); die Mischung trübt sich sofort, und zwar stärker als 2. Nach 24 Stunden ist das Aussehen wie bei 2., die Lösung über dem Niederschlage ist in beiden Fällen klar.

4. 25 ccm Lg + 100 ccm Wasser (1:4); die Trübung erfolgt sofort, sie ist intensiver als 3. Nach 24 Stunden ist eine zartflockige Ausfällung eingetreten, die darüber stehende Flüssigkeit ist getrübt.

5. 25 ccm Lg + 150 ccm Wasser (1:6); sofort sehr intensive Trübung. Nach 24 Stunden Ausfällung wie bei 4.

Alle diese Lösungen kennzeichnen sich durch ihre Eigenschaften typisch als Hydrosole der Wolframsäure. Durch Hinzufügen minimaler Mengen von Neutralsalz- und Schwermetallsalzlösungen, ebenso durch Alkalien und Lösungen alkalischer Salze tritt sofort Koagulation ein. Starke Säuren rufen zunächst keine Veränderung hervor, erst nach Verlauf einiger Minuten entsteht eine starke Trübung, und nach etwa einer Stunde ist das Hydrogel ausgefallen. Organische Säuren (z. B. Essigsäure, Oxalsäure) bewirken auch nach längerem Stehen keine Koagulation.

Beim Erwärmen bleiben diese Hydrosole zunächst unverändert, werden sie jedoch am Wasserbade auf etwa ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingedampft, so fällt das Hydrogel in groben weißen Flocken aus.

Alle beschriebenen Zustandsveränderungen sind völlig irreversibel.

Die weitgehende Empfindlichkeit dieser Hydrosole gegenüber koagulierenden Einflüssen unterscheidet sie ganz scharf von den bisher bekannten kolloiden Lösungen der Wolframsäure. Graham's „lösliche Wolframsäure“ konnte durch Eindampfen unverändert bis auf einen Gehalt von 79,8 Proz. WO_3 gebracht

⁸⁾ Gearbeitet wurde mit einem Präparat von E. Merck, Darmstadt.

werden und erwies sich hierbei als unempfindlich gegen Säuren, Salze, sowie auch gegen Erwärmung bis auf 200°. Die oben mit 1. bezeichnete Lösung enthielt hingegen, wie ein Versuch zeigte, nur 0,55 g WO_3 in 100 ccm Flüssigkeit und erwies sich trotzdem als so überaus leicht koagulierbar wie oben angegeben wurde.

Es mag hier bemerkt werden, daß die Gelbildung, welche beim Stehenlassen freiwillig eintritt, nicht vollständig ist; die über dem Hydrogel stehende klare Flüssigkeit enthält in jedem Falle noch reichlich kolloide Wolframsäure gelöst, denn auch noch nach fünftägigem Stehen rufen Neutralsalzlösungen in der vom ausgeschiedenen Niederschlag abfiltrierten Flüssigkeit starke Fällung hervor.

Wurde Hydrosol 2. in ein U-Rohr gebracht und in einer Schichtlänge von ca. 170 mm dem Einfluß eines Stromgefälles ausgesetzt, so überzieht sich, während z. B. ein Strom von 0,2 Amp. passiert, die Kathode alsbald mit einem dichten, tief dunkelblau gefärbten Niederschlag; die Lösung bleibt jedoch klar. Offenbar wird durch den an der Elektrode freiwerdenden Wasserstoff die kataphoretisch dahin wandernde Wolframsäure zu niederen Wolframoxiden reduziert. Das Hydrosol zeigt also positive Ladung⁹⁾. Dies läßt darauf schließen, daß die H^+ -Ionen stabilisierend („solbildend“)

wirken und den Teilchen die + Ladung erteilen. Hiermit steht auch die besonders große Empfindlichkeit dieser Hydrosole gegenüber Elektrolyten, welche OH^- -Ionen enthalten, andererseits die relative Unempfindlichkeit gegenüber Säuren im Einklang. Die beim Stehen eintretende partielle Koagulation ist wohl auf die Wirkung des noch vorhandenen Cl^- -Ions zurückzuführen.

Das beschriebene einfache Verfahren führt demnach zur Entstehung des Hydrosols der Wolframsäure, das sich durch seine charakteristischen Eigenschaften tatsächlich als typisches Kolloid kennzeichnet. Der „semikolloide“ Charakter des Graham'schen Kolloids ist wahrscheinlich durch seinen relativ hohen Gehalt an stabilisierenden Ionen bedingt, worauf auch die hohe Gefrierpunktsdepression dieser Lösungen hinzudeuten scheint.

Fürstenwalde, im September 1910.

⁹⁾ A. Lottermoser, der Ueberführungsversuche mit kolloider Wolframsäure angestellt hat („Anorganische Kolloide“, 76), beschreibt deren Ergebnis folgendermaßen: „Keine Ausscheidung ist zu beobachten, nur eine Reduktion durch den an der Kathode auftretenden Wasserstoff, sichtbar gemacht durch Bildung einer blauen Lösung bei Molybdänsäure, Wolframsäure.“ Das von W. Biltz (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 1095–1116, 1904) beschriebene, kolloide Wolframblau zeigt anodische Konvektion.

Starre kolloide Lösungen.

Von Alfred Lottermoser, Dresden. (Eingegangen am 19. Dezember 1910)

Kürzlich erschien eine hochinteressante Abhandlung über feste kolloide Systeme in der Metallographie von Carl Benedicks¹⁾, welcher den in manchen Stahlsorten vorkommenden Gefügebestandteil Troostit als eine feste kolloide Lösung von Zementit im Ferrit auffaßt, und diese seine Ansicht durch eine Reihe von gewichtigen Tatsachen stützen konnte. Auch war es ihm möglich, noch eine Reihe anderer analoger Fälle aus der Metallographie zum Belege seiner Theorie anzuführen und zu begründen. Es ist kein Zweifel, daß durch dieselbe eine ganz wesentliche Vereinfachung der Anschauungen bezüglich der Zusammensetzung von Metallegierungen unter gewissen Bedingungen herbeigeführt wird. Vielleicht ist es

deshalb auch nicht ganz überflüssig, auf eine Analogie bei einem anderen System hinzuweisen, wenn ich auch weit davon entfernt bin, zu glauben, daß ich der einzige bin, dem dieselbe aufgefallen ist, vielmehr meine, daß sie jedem mit der Kolloidchemie Vertrauten sofort in die Augen springen muß. In seinem Buche: „Zur Erkenntnis der Kolloide“ gibt R. Zsigmondy²⁾ eine höchst einleuchtende Theorie der Bildung des Goldrubinglases, die alle Eigentümlichkeiten bei der Fabrikation desselben umfaßt. Vergleicht man diese mit der Theorie von C. Benedicks über die Entstehung des Troostits, so wird man eine vollkommene Uebereinstimmung beider Theorien finden. Wird Stahl und goldhaltiges Glas

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 7, 290 (1910).

²⁾ Seite 128–135.