

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

27. Jahresbericht über die Leistungen der chem. Technologie für das Jahr 1901. II. Abtheilung: Organischer Theil, bearbeitet von Ferd. Fischer. Göttingen. Leipzig 1902.
1631. Fischer, F., Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung. III. Auflage. Berlin 1902.
1632. d'Albuquerque, J., Report of the Agricultural Work for 1900. Barbados 1901.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

W. Will.

Mittheilungen.

313. Jean Billitzer: Elektrische Herstellung von colloïdalem Quecksilber und einigen neuen, colloïdalen Metallen.

(Eingeg. am 17. April 1902; mitgeth. i. d. Sitzg. am 12. Mai von Hrn. O. Ruff.)

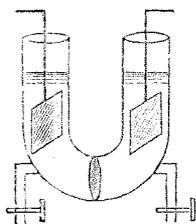
Gelegentlich einer Untersuchung über die Wanderung colloïdaler Metalle und einige daran sich schliessenden Fragen entstand der Wunsch, colloïdales Quecksilber herzustellen, das von fremden Beimengungen frei ist. Bei diesem Metalle versagt die Bredig'sche Darstellungsmethode¹⁾; statt eines Colloïdes erhält man eine graue bis schwarze Flüssigkeit, welche eine gewöhnliche Suspension vorstellt und nach wenigen Stunden schon das Quecksilber wieder absetzt. Nach dem von Lottermoser²⁾ beschriebenen chemischen Verfahren zur Darstellung colloïdalen Quecksilbers ist es andererseits nicht möglich, dieses rein herzustellen, und so war das Verlangen geweckt, einen neuen Weg zu finden, um diesen Zweck zu erreichen.

Da beobachtete ich nach einigen vergeblichen Versuchen, dass sehr verdünnte, möglichst säurefreie Mercuronitratlösungen bei ihrer Elektrolyse durch Starkstrom (220 Volt) mit Platinelektroden an der Kathode neben der Abscheidung metallischen Quecksilbers zum Auftreten einer gelben bis dunkelbraunen Lösung Anlass gaben. Es zeigte sich bald, dass die Erfüllung besonderer Bedingungen für die Erzielung günstiger Resultate nothwendig war, und dass die Erscheinung bei wechselnder Concentration und Stromstärke weniger deutlich

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 41, 954 [1898].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 57, 484 [1898].

wurde und oft ganz ausblieb. Da sich die braune Flüssigkeit wie ein echtes Colloid bei der Wanderung im elektrischen Stromgefälle gleich dem nach Bredig zerstäubten Quecksilber verhielt, ferner beim Zusatze von Elektrolyten bald hellgrau wurde, um endlich als grauer Niederschlag zu fallen, zweifelte ich nicht länger, dass ich es mit colloïdalem Quecksilber zu thun hätte, zumal da eine Prüfung unter dem Mikroskope Quecksilbertropfen in dem Niederschlage erkennen liess, und ich mich überzeugt hatte, dass keine Identität mit dem sogenannten *mercurius solubilis Hahnemanni*¹⁾, $3 \text{ NH}_3 \cdot \text{NO}_3, \text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3, 2 \text{ H}_2\text{O}$, vorlag, der bekanntlich leicht aus Mercuronitrat und wenig Ammoniak (das an der Kathode hätte entstehen können) erhalten wird.



Um günstige Bedingungen für die Herstellung zu finden, benutzte ich ein Gefäss von beistehender Gestalt: Ein weites U-Rohr, dessen unterster Theil mit Glaswolle verschlossen war und dessen eingeschmolzene Hahnröhren es ermöglichten, nach beendetem Versuche die Kathodenflüssigkeit getrennt von der Anodenflüssigkeit (durch gleichzeitiges Oeffnen beider Hähne) aufzufangen.

Als gute Versuchsbedingungen erwies sich (220 Volt): ca. 0.004-fach normale Mercuronitratlösung bei 0.2—0.3 Ampère. Setzt man die Elektrolyse zu lange fort, so erhält man trübe, endlich graue Flüssigkeiten, die kein Colloid mehr enthalten.

Die Erscheinung ist nicht auf Quecksilbersalze beschränkt; auch in Silbersalzlösungen erhielt ich an Platinkathoden colloïdales Silber (neben Silberkrystallen), obzwar in minder schöner Form: dunkelgelb bis braun und selten vollkommen klar. Die besten Bedingungen waren noch (220 Volt): ca. 0.003-fach normales Silbernitrat bei 0.3—0.5 Ampère. Noch schwerer erhält man auf diese Weise colloïdales Gold; ein einziger Versuch lieferte ein verdünntes Sol, eine grosse Anzahl blieb ohne jeden Erfolg; Blei erhielt ich nur einmal vorübergehend colloïdal, Kupfer garnicht.

Wegen ihres Gehaltes an gelöstem Salze sind die Colloïde nur wenige Tage haltbar, etwas zugesetzte Gelatine erhält sie aber monatelang.

Es war naheliegend, hier an eine ähnliche, nur weitergehende Zerstäubung zu denken, wie sie Bredig und Haber²⁾ für Metallkathoden aus Blei, Zinn, Thallium, Rose'schem Metall u. s. f. beschrieben haben. Diese Erklärung wurde aber durch den Umstand erschwert, dass sich das Colloid *ceteris paribus* um so leichter und

¹⁾ Gmelin-Kraut, 6. Aufl., III, 844.

²⁾ Diese Berichte 31, 2741 [1898].

besser bildete, je grösser die verwendeten Platinkathoden waren, ja dass bei drahtförmigen Kathoden oder solchen aus kleinen Blechen die Erscheinung oft ganz ausblieb, wo sie bei gleicher Stromstärke und Concentration der Lösung an grossen Elektroden glatt eintrat; und doch wäre es zu erwarten gewesen, dass Erhöhung der Stromdichte die Zerstäubung begünstigen müsse.

Der Umstand, dass es mir niemals gelang, die beschriebene Erscheinung in Lösungen von Quecksilberchlorid oder Mercurinitrat zu erhalten, liess mich nun vermuthen, dass hier vielleicht doch nur eine Reductionswirkung vorliege. Diese Erklärung versagt aber bei näherer Prüfung, denn eine Reductionswirkung müsste an Kathodenmetallen, die grosse Ueberspannungen hervorrufen, begünstigt werden. Tauschte man jedoch die Platinkathode gegen eine Quecksilberelektrode um, so blieb die Erscheinung ganz aus.

Haber und Bredig führen die Zerstäubung des Kathodenmetalles auf Rückwärtsersetzung primär gebildeter Legirungen, Amalgame etc. zurück.

Um diese Verhältnisse auch hier zu prüfen, benutzte ich Kathoden aus verschiedenen Metallen, in der Erwartung, dass Zerstäubung dort begünstigt würde, wo Amalgambildung besonders leicht erfolgt.

Auch diese Vermuthung bestätigte sich nicht. Zwar trat die erwartete Erscheinung sehr glatt ein, als ich Zinkkathoden verwendete; sie war aber fast noch schöner, als eine Eisenkathode¹⁾ zur Anwendung gelangte. Ebenso liegen günstige Verhältnisse bei Blei- und Nickel-Elektroden, schlechtere bei Kupferkathoden vor. (Die Bedingungen waren dieselben wie früher: 0.004-fach normales Mercurinitrat, 0.2—0.3 Amp.)

Da stellte ich einen Versuch an, der mich endlich auf eine glückliche Fährte brachte; ich prüfte, ob ein Lichtbogen zwischen einem derartig amalgamirten Zinkstabe als negativen Pol und einem Zink- oder Eisen-Drahte als positiven Pol (Zink und Eisen zerstäuben dabei nicht zu Colloiden) nicht zur Bildung colloidalen Quecksilbers führen könnte.

Meine Erwartung bestätigte der Erfolg: Ich erhielt ein sehr schönes Hydrosol, das sich bei meinen Versuchen über Wanderung genau so verhielt, wie zerstäubtes Quecksilber und wie das früher beschriebene Colloïd, mit dem es völlig identisch ist.

Es stellt eine in der Durchsicht rehbraune Flüssigkeit mit einem Stich in's Röthliche vor und ist im auffallenden Lichte dunkelbraun-grau bis schwarz.

¹⁾ Weder bei diesem noch bei den früheren Versuchen war jemals Funkenbildung zu beobachten.

Amalgamirt man Zink durch blosse Berührung mit Quecksilber und benutzt es wieder als Kathode im Lichtbogen, so gelingt es ebenfalls, colloïdales Quecksilber auf diese Weise zu erhalten. Andere Metalle, wie Eisen und Nickel, die gleichfalls nicht selbst zerstäuben, eignen sich ebenfalls sehr gut, wenn man sie elektrolytisch mit Quecksilber bedeckt. Blei zerstäubt zwar selbst, aber nicht zu einer colloïdalen Lösung. Lässt man daher den Lichtbogen zwischen Drähten überspringen und wählt Eisen, Zink oder Blei als positiven Pol, einen Bleidraht, der vorher als Kathode in einer Quecksilbersalzlösung benutzt worden war, als negativen Pol, so erhält man eine dunkle Flüssigkeit, die man durch Filtration vom zerstäubten Blei befreien kann und die wieder dasselbe colloïdale Quecksilber darstellt. Es braucht kaum gesagt zu werden, dass nach jeder solchen Amalgamierung die Drähte gut ausgewaschen werden müssen, ehe sie weiter benutzt werden, und dass zur Erhaltung guten Hydrosols Leitfähigkeitswasser zu verwenden ist.

Nach diesen Resultaten erschienen die früheren Versuche lange nicht mehr so seltsam; denn jetzt konnte es kaum mehr zweifelhaft sein, dass es sich um einen Zerstäubungsvorgang handelte, und zwar um eine Zerstäubung, die um so leichter vor sich geht, je lockerer das Metall vertheilt ist. Dies ist der Grund, weshalb der Process sich an grösseren Elektroden, die sich bei der geringen Stromdichte mit einer feinen Quecksilberschicht überziehen, leichter abspielt als an kleinen, wo das abgeschiedene Quecksilber bald eine ziemliche Schichtdicke erlangt. An compacten Quecksilberelektroden ist offenbar eine viel grössere Arbeit gegen die Oberflächenenergie bei der Zerstäubung zu leisten, wie an lockeren, fein vertheilten Quecksilberschichten.

Ein zweiter, nicht minder wichtiger Factor ist aber auch die Darbietung einer rauhen Oberfläche. Haber und Bredig haben schon (l. c.) beobachtet, dass rauhe Bleidrähte etc. in Säuren leicht zerstäubten, während gut polirte Drähte ganz intact blieben. In der That ist an einer glatten Oberfläche kein Punkt zur Zerstäubung bevorzugt, während die Consistenz einer rauhen Oberfläche die Abschleuderung kleiner Partikeln an gewissen Stellen erleichtern muss; und es ist auch ganz allgemein in diesem Falle geringere Arbeit gegen die Oberflächenenergie zu leisten, weil die Vergrösserung der Oberfläche eine viel geringere ist.

Auch dieser Umstand muss in unserem Falle die Zerstäubung begünstigen, weil Amalgame oder Niederschläge viel weniger glatt sind, als die natürliche Oberfläche des Quecksilbers.

Es wäre interessant gewesen, Versuche anzustellen, die eine Trennung dieser Factoren ermöglichen, doch wurde am Quecksilber eine solche Prüfung durch experimentelle Schwierigkeiten vereitelt.

Da es nicht gelingen kann, raue Schichten herzustellen, ohne gleichzeitig den Verband der Oberflächenschicht zu ändern, musste ich es versuchen, äusserst dünne Quecksilberspiegel herzustellen. Sollten diese aber genügend geringe Schichtdicke erhalten, so konnten sie nur auf elektrolytischem Wege hergestellt werden. Es gelang mir aber niemals, an leitend gemachten glatten Glas- oder Porzellan-Oberflächen einen dünnen Quecksilberspiegel durch Elektrolyse zu erhalten, die Verwendung polirter Metallelektroden ist aber bei allen Metallen, die Amalgame bilden, oder die selbst zerstäuben, ausgeschlossen; an anderen, z. B. an Eisen, erhielt ich aber niemals glatte Beschläge, vielmehr immer nur einzelne Tröpfchen. Und so musste ich mich begnügen zu constatiren, dass eine Quecksilberoberfläche, die dadurch aufgelockert wird, dass man sie durch ein eben aufgelegtes, möglichst feinmaschiges Eisendrahtnetz in lauter einzelne Felder theilt, durch Zerstäubung colloïdales Quecksilber liefert. Freilich wird aber hierbei wohl auch die Oberfläche gleichzeitig minder glatt.

Besser gelang es mir, an Blei nachzuweisen, dass beide Factoren von Einfluss sind und zwar auf folgende Weise.

Haber und Bredig haben gezeigt, dass Rauheit der Oberfläche die Zerstäubung von Blei ermöglicht. Eine Verbindung beider Factoren: raue Oberfläche und lockere Schicht, liess eine weitere Begünstigung der Zerstäubung erwarten; beides ist aber durch elektrolytische Fällung zu erreichen.

In der That gelang es mir, Blei im colloïdalen Zustande durch Zerstäubung zu erhalten, als ich den Lichtbogen zwischen Eisen- oder Zink-Drähten übergehen liess, von welchen der eine (Kathode) mit einem elektrolytischen Beschlag von Blei versehen war.

Ich setzte nun die Versuche an anderen Metallen fort, und es gelang mir in der That, auf gleiche Weise colloïdales Kupfer, Nickel, ja selbst colloïdales Eisen und Zink¹⁾, neben gröber zerstäubtem Metall zu erhalten. Die letzteren Colloïde sind begreiflicherweise ausserordentlich unbeständig und coaguliren oft schon während des Versuches. Auch entstehen sie immer nur neben einer grossen Menge gröber zerstäubten Metalles.

Vorübergehend erhielt ich einmal auch colloïdales Aluminium.

Um colloïdales Kupfer darzustellen, genügt es, einen Eisendraht in Kupfersulfat zu tauchen und dann zur Zerstäubung zu verwenden. Elektrolytische Kupferniederschläge geben dasselbe Resultat. Zink wurde aus verschiedenen Lösungen auf einem Eisendrahte, Eisen auf einem Zinkdrahte, Nickel auf Eisen- und Zink-Drähten niedergeschlagen. Um Aluminium zu zerstäuben, wickelte ich eine dünne Aluminiumfolie,

¹⁾ Colloïdales Zink wurde auch schon früher von Bredig vorübergehend erhalten. Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 127 [1900].

wie sie zum Lenard'schen Fenster verwendet wird, um einen Zink- oder Eisen-Draht. Bei diesen Metalle kann ich freilich nicht sicher angeben, ob es ein Colloïd bildet, das rasch ausflockt, oder ob es vollständig im Lichtbogen verbrennt. Sämmtliche Colloïde sind braun, nur in verschiedenen Nuancen, dagegen weist der Lichtbogen charakteristische Färbungen auf.

Eine weitere Verfolgung dieser Erscheinungen auch an anderen Metallen und in anderen Flüssigkeiten, welche auch die Heranziehung der Alkalimetalle etc. gestatten würde, wäre von hohem Interesse, ferner wären viele kleine Eigenthümlichkeiten näher zu untersuchen gewesen; leider musste ich es mir wegen Zeitmangel versagen, auf diese Verhältnisse näher einzugehen.

Zum Schlusse noch einige Worte über die Kathodenzerstäubungen von Bredig und Haber. Die Autoren nehmen, wie bereits erwähnt, an, dass es sich hier um Rückwärtszerersetzung von Amalgamen etc. handelt; doch stösst diese Erklärung besonders in Fällen, wo der Elektrolyt eine Säure ist, auf viele Schwierigkeiten. Ich glaube auch, dass es nicht mehr nöthig ist, in allen Fällen von dieser Annahme auszugehen, und dass es oft genügt, die aufgelockerte Oberfläche für die Zerstäubung verantwortlich zu machen. Natürlich wird auch bei der Wiederzerersetzung instabiler Legierungen, die sich elektrolytisch gebildet haben, der Zusammenhang des Metalles gelockert. Der Umstand, dass Quecksilber nicht in sauren, sondern nur in alkalischen Lösungen „mit gleichzeitig erstossweiser Wasserstoffentwicklung“ zerstäubt, ist dann wohl auf die gleiche Weise zu deuten: ein Specialfall, bei welchem die Rückwärtszerersetzung des Amalgames und die mitreissende Wirkung des entwickelten Wasserstoffs fördernd mitspielt. Die Bildung instabiler Legierungen ist also jedenfalls ein oft sehr wichtiger Factor, der durch die Auflockerung des Metalles bei der Wiederzerersetzung die Zerstäubung erheblich begünstigt. Doch wäre es nach meiner Auffassung verfehlt, in ihm die Ursache der Zerstäubung zu suchen, vielmehr dürfte er als eine bedeutende Verminderung des Widerstandes aufzufassen sein, welchen die zerstäubende Kraft zu überwinden hat.

Hatte endlich die bekannte Bredig'sche Darstellung von colloidalen Metallen durch Zerstäubung eine weitere Stütze dafür erbracht, dass wir in den colloidalen „Lösungen“ äusserst feine Suspensionen zu sehen haben, so wird diese Annahme durch meine Versuche nur von neuem bekräftigt, indem es sich zeigt, dass die Einhaltung der Bedingungen, welche jede Zerstäubung begünstigen, auch die Darstellung von Colloïden ermöglicht. Zugleich liefern sie eine neue Probe für die Fruchtbarkeit der Methode.

Kurz zusammengefasst, sind die Hauptresultate dieser Untersuchung gewesen:

1. Colloïdales Quecksilber entsteht bei der Elektrolyse sehr verdünnter Mercuronitratlösungen an Platin-, Zink-, Eisen-, Blei- und Nickel-Elektroden.

2. Je grösser die Elektrode ist, desto mehr wird *ceteris paribus* die Bildung des Colloïdes begünstigt.

3. Diese Erscheinungen zeigen sich, wenngleich im schwächeren Maasse, auch an Silber.

4. Es gelingt, reines colloïdales Quecksilber zu gewinnen, wenn man die Bredig'sche Zerstäubung mit Amalgamen oder Quecksilberniederschlägen auf Drähten, die nicht selbst zerstäuben, ausführt.

5. Auf dieselbe Weise gelingt es auch, Metalle zu zerstäuben, die theils noch nicht auf diesem Wege, theils überhaupt noch nicht im colloïdalen Zustande dargestellt werden konnten, wie: Kupfer, Nickel, Eisen, Zink und Blei.

6. Alle diese Zerstäubungserscheinungen werden durch lockere Vertheilung und rauhe Oberfläche theils begünstigt theils überhaupt erst ermöglicht.

Wien, April 1902.

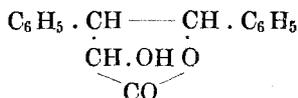
314. E. Erlenmeyer jun.: Ueber *cis-trans*-isomere α -Oxo- und α -Hydroxy-Lactone und die Selection bei dem Aufbau von Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

(Eingeg. am 12. Mai 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In Gemeinschaft mit Lux habe ich früher¹⁾ über die Reducionsweisen des α -Oxo- β , γ -Diphenylbutyrolactons berichtet.

Dasselbe hatten wir erhalten durch Condensation von Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd. Obwohl dasselbe zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält und demnach in zwei racemischen Modificationen existiren sollte, wird bei der genannten Condensation nur eine Modification gebildet. Wie die Versuche zeigten, verhält sich dies Lacton sehr verschieden, je nachdem man es mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Eisessig reducirt.

Im ersteren Falle werden zwei stereoisomere Hydroxylactone der Formel:



¹⁾ Diese Berichte 31, 2225 [1898].