

Barometerstand	Siedepunkt
740.0 mm	77.69 <sup>o</sup>
745.0 »	77.86 <sup>o</sup>
750.0 »	78.03 <sup>o</sup>
755.0 .	78.20 <sup>o</sup>
760.0 »	78.37 <sup>o</sup>
765.0 »	78.54 <sup>o</sup>

Endlich möchte ich noch bemerken, dass die Fachwerke die Hygroskopicität des wasserfreien Alkohols stark übertreiben. Versuchsweise wurden etwa 200 ccm wasserfreien Alkohols in ein Becherglas geschüttet; das Becherglas blieb dann unbedeckt  $\frac{1}{4}$  Stunde im Laboratorium stehen, darauf wurde das spec. Gewicht des Alkohols von neuem bestimmt. Der Versuch ergab, dass unter den angegebenen Verhältnissen der Alkohol nicht einmal 0.1 pCt. Wasser angezogen hatte.

## 620. The Svedberg: Ueber die elektrische Darstellung einiger neuen colloidalen Metalle.

(Eingegangen am 2. November 1905.)

Für die Herstellung reiner Metallsol hat man sich bekanntlich mit grossem Erfolg der elektrischen Kathodenzerstäubung bedient. Bredig<sup>1)</sup> stellte zuerst mit Hilfe des Lichtbogens die Hydrosol des Goldes, des Silbers, der Platinmetalle und des Cadmiums dar. Andere Metalle, wie Quecksilber, Kupfer etc., wurden dabei nur zu groben Suspensionen zerstäubt. Später ist es J. Billitzer<sup>2)</sup> gelungen, theils durch eine Modification der Bredig'schen Methode, theils durch eine eigenthümliche Elektrolyse colloïdales Kupfer, Quecksilber und Blei, vorübergehend auch Eisen, Nickel und Aluminium zu gewinnen. Versucht man jedoch, mit diesen Methoden weiterzugehen, so stösst man auf grosse Schwierigkeiten. Die leicht oxydablen Metalle sind natürlich als Hydrosol kaum darstellbar, wenigstens sehr unbeständig, wie auch schon von Billitzer hervorgehoben wurde.

Wenden wir uns jetzt zu den Metallorganosolen. Auf diesem Gebiete ist nicht viel publicirt. Schneider<sup>3)</sup> hat durch mehrmonatliches Dialysiren einer wässrigen Lösung mit absolutem Alkohol das Alkosol

<sup>1)</sup> Zeitschr. für angew. Chem. 1898, 951; Zeitschr. für physikal. Chem. 32, 127 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1929—1935 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 164—167 [1892].

des Silbers dargestellt<sup>1)</sup>. Weiter sei erwähnt ein Versuch von Blake<sup>2)</sup>. Er taucht zwei Silberelektroden in Aethylalkohol und erhält bei einer Spannung von 110 Volt ein schwarzes Alkosol ohne Lichtentwicklung. Dieser Versuch scheint mir sehr bemerkenswerth als das erste Bestreben, auf directem Wege reine Metallorganosole zu gewinnen. Leider ist es kaum zu hoffen, dass er zu einer allgemeinen Methode ausgearbeitet werden könne. Ich habe den Blake'schen Versuch nachgemacht und für Aethylalkohol und Methylalkohol bestätigt gefunden. Schon bei Amylalkohol war aber keine Wirkung zu bemerken, obgleich Silberelektroden von 6 qcm einseitiger Oberfläche in 1 mm Abstand verwendet wurden.

So auch bei Aethyläther, Chloroform, Benzol und Aceton. Amalgamirte Zinkelektroden blieben sogar in dem fundamentalen Aethylalkohol völlig intact.

Darnach wurde die Bredig'sche Methode in organischen Flüssigkeiten versucht. Diese erwies sich dabei als fast unbrauchbar. Zwar erhält man nach längerem Stromdurchgang von den weicheren Metallen, wie Silber, verdünnte Sole z. B. in Methylalkohol, Aethylalkohol, Chloroform, Aceton, Aethylacetat. Es scheiden sich aber grosse Mengen von Kohlenstoff aus; die Flüssigkeit wird auch in anderer Hinsicht zersetzt, und die Elektroden schmelzen oder verschweissen, weitere Unannehmlichkeiten, wie Entzündung etc., zu verschweigen. Es ist also unbedingt nothwendig, an den Zerstäubungspunkten des Metalles eine so geringe Stromdichte zu verwenden, dass die Flüssigkeit keine merkliche Zersetzung erleidet. Setzt man aber bei Bredig's Methode die Stromstärke so weit herab, dass keine Kohlenstoffabscheidung mehr stattfindet, so wird die Energie zu gering, um wirkliche Zerstäubung hervorbringen zu können. Nach einer Reihe von vorbereitenden Versuchen ist es mir jetzt gelungen, die nothwendigen Versuchsbedingungen zu realisiren.

#### Erstes Verfahren.

Das zu zerstäubende Metall wird als Folie in der Lösungsflüssigkeit suspendirt. Als Elektroden verwendet man schwer zerstäubbares Material, wie Eisen und Aluminium; die Potentialdifferenz beträgt etwa 110 Volt. Unter lebhafter Bewegung der Metalltheilchen und intensiver Funkenentwicklung an der ungeheuer grossen Oberfläche zerstäubt das suspendirte Metall. Bemerkenswerth ist, dass die Stromstärke dabei sehr gering ist — mit den gewöhnlichen Ampèremetern kaum messbar. In dieser Weise gelang es mir, colloïdales Zinn

<sup>1)</sup> Vergl. auch Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 78—79 [1893].

<sup>2)</sup> Amer. Journ. of Science 16, 431.

zu gewinnen. Mit dieser Methode gelingt es auch sehr leicht colloïdales Gold, Silber und Blei in verschiedenen Lösungsmitteln und in verschiedenen Concentrationen zu erhalten. Bei den in kathodischer Hinsicht barten Metallen versagt diese Methode jedoch. So ist es z. B. nicht möglich, Aluminiumfolie in Lösung zu bringen, obgleich das Phänomen hinsichtlich der Funkenausbildung etc. völlig analog verläuft.

#### Zweites Verfahren.

Das Potential muss also gesteigert werden und, damit das Zerfallen der organischen Flüssigkeiten verhindert wird, die Stromstärke entsprechend herabgesetzt werden. Deshalb wurde an der Secundärleitung eines Funkeninductoriums von 12 cm Schlagweite ein Glascondensator von 225 cm<sup>2</sup> belegter Oberfläche parallel geschaltet und die Secundärpole zu Elektroden geführt, die in eine Porzellanschale eingetaucht waren. Hier befand sich das Metall in granulirtem Zustande oder als zerschnittener Draht und darüber die Flüssigkeit. Bei Schliessung des Stromes beginnt ein heftiges Funkenspiel zwischen den Theilchen, die Flüssigkeit färbt sich, und in wenigen Minuten ist ein tiefdunkles Sol entstanden. Es ist natürlich von Vortheil, Elektroden und Metalltheilchen von demselben Metalle zu verwenden, jedoch ist der Einfluss der Elektroden sehr gering, wie angestellte Versuche gezeigt haben. Während der Zerstäubung erhält man die eine Elektrode in Bewegung, um ein Zusammenballen der Theilchen zu verhindern. Dieses Verfahren giebt in der Regel zur Entstehung gröberer Metallstaubes keine Veranlassung, und die Lösungen brauchen also nicht filtrirt werden, was bei den leicht coagulirenden Solen von grossem Vortheil ist.

Nach diesen Methoden habe ich schon eine ganze Reihe neuer Colloïde gewonnen.

Colloïdales Magnesium (neues Colloid) wurde vermittelst der zweiten Methode erhalten. In absolutem Aethyläther bildet es ein olivgrünes Sol, das sehr leicht coagulirt. Die Gefässe und Lösungsmittel müssen also mit peinlicher Sorgfalt gereinigt werden. Das Coagulum ist grünschwartz und löst sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung in verdünnten Säuren.

Colloïdales Zink (bisher nur vorübergehend in Wasser erhalten). Das Aethyläthersol, aus reinstem Material nach der zweiten Methode dargestellt, ist eine braune, ziemlich stabile Flüssigkeit. Schwarzes Coagulum.

Colloïdales Aluminium (neues Colloid<sup>1)</sup>). Dieses Metall ist in kathodischer Hinsicht sehr hart. Es wurde im Colloïdalzustande

<sup>1)</sup> Vergl. J. Billitzer, diese Berichte 35, 1929—35 [1902].

aus zerschnittenem Draht nach der zweiten Methode erhalten, nachdem die erste Methode gegen Aluminiumfolie sich als unwirksam erwiesen hatte. Während bei den übrigen Metallen eine Stromstärke von 5 Ampère bei 10 Volt in der Primärleitung völlig ausreichte, musste diese hier beträchtlich gesteigert werden.

Colloïdales Zinn (neues Colloïd). Aus elektrisch ausgefälltem »Arbor Jovis« nach der ersten Methode gewonnen, bildet es in Methylalkohol ein tiefbraunes Sol. Die ätherische Lösung erhält man auch leicht nach dem zweiten Verfahren aus granulirtem Zinn. Braune Flüssigkeit und schwarzes Coagulum.

Colloïdales Antimon (neues Colloïd) erhält man vermittelt der zweiten Methode. Es ist in kathodischer Hinsicht sehr weich, und das Sol entsteht oft neben grösseren Mengen grober Suspension. Die Lösung in absolutem Aethyläther ist schwarz wie auch das Coagulum.

Colloïdales Eisen (bisher nur vorübergehend erhalten) habe ich nach der zweiten Methode in absolutem Aethyläther als braunschwarze Lösung erhalten, die dem Bredig'schen Platinhydrosol sehr ähnlich ist. Das Eisensol ist ziemlich beständig, setzt aber bei dem geringsten Elektrolytenzusatz ein schwarzes, magnetisches Coagulum ab.

Colloïdales Nickel (bisher nur vorübergehend erhalten). Das Aethylätherosol ist braunschwarz, wie das des Eisens, und demselben auch in anderer Hinsicht ähnlich.

Unter besonders günstigen Versuchsbedingungen ist es mir sogar gelungen, die Alkalimetalle in colloïdaler Lösung zu erhalten. Sie sind begreiflicher Weise ausserordentlich instabil und liessen sich deshalb bisher nur im Entstehungsmomente beobachten. Versuche sind jedoch angestellt worden, die auf die Möglichkeit eines Stabilisirens deutlich hinweisen, und ich hoffe, recht bald Näheres darüber berichten zu können. Wegen des grossen Interesses dieser Frage will ich schon jetzt etwas über die Farbe der colloïdalen Alkalimetalle mittheilen. Das colloïdale Natrium ist violett, das colloïdale Kalium blauviolett, sowohl in Ligroïn, Ligroïn-Naphtalin<sup>1)</sup> als in Aethyläther. Bekanntlich kann man aus den Chloriden der Alkalimetalle auf verschiedenen Wegen blaue Modificationen herstellen, z. B. durch Einwirkung von Kathodenstrahlen oder Tesla-Strömen auf Steinsalz. Diese eigenthümlichen Substanzen hat man als Subchloride  $\text{Na}_2\text{Cl}$  bzw.  $\text{K}_2\text{Cl}$  zu erklären versucht<sup>2)</sup>. Andere Forscher, wie Elster und Geitel, haben die Meinung ausgesprochen, die blauen Alkalimetalchloride seien feste colloïdale Lö-

<sup>1)</sup> Vergl. Heumann-Kühling, Anleitung zum Experimentiren.

<sup>2)</sup> E. Wiedemann und S. C. Schmidt, Wied. Ann. 64, 78 [1898].

sungen der Metalle in Chlornatrium und Chlorkalium. Der Umstand, dass die von mir hergestellten Natrium- und Kalium-Colloïde eine violette bezw. blaue Farbe zeigen, erscheint mir als eine recht gute Stütze der Theorie von Elster und Geitel und spricht gegen die Meinung Wiedemann's.

Endlich habe ich meine Methoden auch an einigen Metallen geprüft, die schon vorher im Colloïdalzustande erhalten wurden, wenn auch mit Ausnahme des Silbers nicht als Organosole.

Colloïdales Kupfer wurde nach der zweiten Methode als schwarzes Aethylätherosol mit einem Stich in's Blaugrün erhalten.

Colloïdale Kupfer-Zink-Legirung. Sogenanntes unechtes Blattgold wurde nach der ersten Methode behandelt und gab dabei ein cacao braunes Methylalkosol. Das ausgeschiedene Coagulum zeigte sowohl Kupfer- als Zink-Reactionen.

Colloïdales Silber. Aus echtem Blattsilber in Methyl- und Aethyl-Alkohol nach der ersten Methode gewonnen, stellte es eine olivgrüne Flüssigkeit dar.

Colloïdales Gold. Blattgold lieferte in Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie in Aethyläther in ein blauviolettes Sol.

Colloïdales Blei. Aus Bleifolie gewinnt man vermittelt der ersten Methode leicht in Methylalkohol ein sehr schönes, im durchfallenden Lichte tiefbraunes, im reflectirten blauschwarzes Sol.

Colloïdales Wismuth. Zweite Methode, braunes Aethylätherosol.

Alle nach diesen Methoden dargestellten Metalllösungen sind in dünnen Schichten völlig klar. Sie zeigen bei intensiver Beleuchtung den Tyndall'schen Lichtkegel, wie Bredig's elektrische Silber-Sole.

Das oben Mitgetheilte dürfte die Fruchtbarkeit dieses Verfahrens darlegen. Die nähere Ausarbeitung der Methoden, sowie die Prüfung anderer Formen der elektrischen Energie zum selben Zwecke wird fortgesetzt. Ultramikroskopische Untersuchungen der neuen Colloïde und Bestimmung der wichtigsten physiko-chemischen Constanten sind gleichfalls in Angriff genommen. Ich muss mir deshalb bis auf weiteres das Recht einer ungestörten Arbeit ausbitten.

Upsala, Universitätslaboratorium, October 1905.

---