

309. C. Paal und Gustav Brünjes: Über kolloidales Nickelhydroxydul.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. Juni 1914.)

Kolloidales Nickelhydroxydul als reines Hydrosol, frei von Schutzkolloiden, ist noch unbekannt. Zweifellos entsteht es aber aus den nach der Bredigschen Methode von Billitzer¹⁾ und Ehrenhaft²⁾ durch Elektroden-Zerstäubung in Wasser gewonnenen Nickelhydrosolen, wenn sie der Oxydation durch den Luftsauerstoff ausgesetzt werden.

Ein die Alkalisalze von Eiweiß-Spaltungsprodukten als Schutzkolloide enthaltendes kolloidales Nickelhydroxydul ist bisher nur in der Patent-Literatur erwähnt und zwar in dem von dem einen von uns ausgearbeiteten, der chemischen Fabrik Kalle & Co. erteilten D. R.-P. Nr. 180729.

Wie der eine von uns schon vor Jahren, zum Teil in Gemeinschaft mit jüngeren Fachgenossen gezeigt hat, lassen sich die Oxyde und Hydroxyde einer Reihe von Schwermetallen³⁾ als flüssige und feste beständige Hydrosole gewinnen, wenn man wäßrige Lösungen von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium⁴⁾ mit den betreffenden Schwermetallsalz-Lösungen versetzt, wodurch die Schwermetall-Salze der beiden Eiweiß-Spaltungsprodukte gefällt werden. Fügt man nun Natronlauge hinzu, so verdrängt das Alkali das Schwermetall als Hydroxyd oder Oxyd unter Rückbildung des betreffenden organischen Natriumsalzes, das infolge seiner Schutzwirkung das entstandene Schwermetall-Hydroxyd in kolloidaler Lösung erhält. Die so entstandenen Hydrosole lassen sich nach erfolgter Reinigung durch Dialyse auch in fester, kolloidal in Wasser löslicher Form gewinnen. Je nach der Natur des betreffenden Schwermetalls sind auf diese Art entweder durch wiederholte, vorsichtige Fällung und Wiederlösung in Alkali oder indem man schon vor dem Zusatz des Schwermetallsalzes zu den Lösungen der Eiweiß-Spaltungsprodukte überschüssige Natronlauge gibt, mehr oder minder hochprozentige Präparate darstellbar. Selbstverständlich sind auf diesem Wege nur jene Metallhydroxyd-Hydrosole zu erhalten, die in ätzenden Alkalien unlöslich sind.

¹⁾ B. 35, 1929 [1902]. ²⁾ Anzeiger der Wiener Akad. 39, 241 [1902].

³⁾ B. 35, 2206, 2219 [1902]; 39, 1545 [1906]. — Otto Lang, Dissertation, Erlangen 1899. — Paul Elten, Dissertation, Erlangen 1901. — Otto Döpfner, Dissertation, Erlangen 1901. — E. Hoffmann, Dissertation, Erlangen 1904. — Oswald Fisseler, Dissertation, Erlangen 1904.

⁴⁾ B. 35, 2195 [1902].

Wie die nachfolgend zu beschreibenden Versuche zeigen, üben protalbinsaures und lysalbinsaures Natrium auf das Nickelhydroxydul nur eine relativ geringe Schutzwirkung aus im Vergleich z. B. mit der gegen Silberoxyd oder Quecksilberoxyd (l. c.), d. h. es gelingt nicht, Produkte mit hohem Prozentgehalt an $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in fester und zugleich haltbarer Form darzustellen.

Versucht man, hochprozentige Hydrosole durch abwechselnden Zusatz von Nickelsalz und Natronlauge zur Lösung des Schutzkolloids zu erhalten, so beginnt nach Überschreitung einer gewissen Grenze die Fällung von Nickelhydroxydul-Gel, das etwas Schutzkolloid adsorbiert enthält. Bleibt man unter dieser Grenze, so gelingt es wohl, höherprozentige, flüssige Hydrosole darzustellen, die aber häufig schon beim Dialysieren oder nachträglich beim Versuch, sie durch Eindunsten in feste Form überzuführen, einen Teil des Hydrosols als irreversibles Gel abscheiden.

Von den zahlreichen, im Laufe der Zeit dargestellten Präparaten seien nur folgende kurz beschrieben.

Kolloidales Nickelhydroxydul mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid.

I. 3 g protalbinsaures Natrium wurden in 50 ccm Wasser gelöst und vorsichtig so lange mit einer 2-proz., wäßrigen Nickelsulfatlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Das so erhaltene protalbinsaure Nickel wurde abfiltriert, in wenig Wasser suspendiert und bis zur Lösung mit verdünnter Natronlauge in geringem Überschuß versetzt. Die zur Reinigung gegen Wasser dialysierte, im durchfallenden Licht vollkommen klare, im reflektierten Licht opalisierende, grünlich-gelbe Lösung wurde auf dem Wasserbade vorsichtig eingeeengt und in vacuo zur Trockne gebracht. In fester Form bildete das Produkt bräunlichgelbe, durchscheinende, spröde Lamellen, die sich in Wasser mit den ursprünglichen Eigenschaften lösten.

Für die Analyse wurde das Präparat zur Zerstörung der organischen Substanz mit Königswasser eingedampft, aus dem in Wasser gelösten Rückstand das Metall als Oxyd gefällt und durch Glühen in Nickeloxydul übergeführt.

0.6295 g Sbst.: 0.0371 g NiO.

Gef. Ni 3.95 = $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 6.24.

II. 2 g protalbinsaures Natrium wurden in 10 ccm Wasser gelöst und abwechselnd Nickelsulfatlösung und verdünnte Natronlauge in kleinen Anteilen so lange zugesetzt, bis sich eine bleibende, schwache Trübung von Nickelhydroxydul zeigte.

Die Flüssigkeit wurde dann so lange dialysiert, bis im Diffusat Schwefelsäure nicht mehr nachweisbar war. Da das protalbinsaure Natrium bei langer dauernder Dialyse infolge hydrolytischer Spaltung und Diffusion erheblich an Alkali verarmt, während die hochmolekulare Protalbinsäure nur spurenweise

diffundiert und die so erhaltenen, alkaliarmen Präparate nach Überführung in feste Form leicht in den Gelzustand übergehen, so wurde während der Diffusion etwas Natronlauge zugegeben und der Überschuß wegdialysiert, was daran zu erkennen ist, daß Silbernitrat in einer Probe des Diffusats keine bräunliche (Ag_2O), sondern eine rein weiße, schwache Trübung (protalbinsaures Silber) hervorruft.

Von der durch Dialyse gereinigten Lösung wurde ein Teil in angegebener Weise zur Trockne gebracht und so die schon beschriebenen, kolloidal löslichen Lamellen erhalten.

0.421 g Sbst.: 0.034 g NiO.

Gef. Ni 6.32 = $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 9.98.

Der andre Teil der Lösung hatte nach dreimonatlichem Stehen etwas Gel in feinen Flocken abgeschieden. Das davon abfiltrierte und zur Trockne gebrachte Hydrosol enthielt nun noch 5.4 % Ni = 8.52 % $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Kolloidales Nickelhydroxydul mit lysalbinsaurem Natrium.

III. Das Präparat wurde, wie in Versuch I angegeben, durch Fällung mit Nickelsulfat und Lösen des gefällten lysalbinsauren Nickels in verdünnter Natronlauge gewonnen. Das gereinigte Hydrosol in Lösung und in festem Zustande besaß die schon angegebenen Eigenschaften.

1.16 g Sbst.: 0.079 g NiO.

Gef. Ni 5.35 = $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 8.45.

IV. Das Produkt stellten wir, analog wie in Versuch II, durch abwechselnden Zusatz von Nickelsulfat und Natronlauge zur Lösung des lysalbinsauren Natriums dar. Die Reinigung und Überführung in feste Form geschah ebenfalls wie schon angegeben.

0.884 g Sbst.: 0.063 g NiO.

Gef. Ni 5.6 = $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 8.84.

310. C. Paal: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. X. Die Reduktion von Schwermetalloxyden.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. Juni 1914.)

Gelegentlich der in Gemeinschaft mit W. Hartmann ausgeführten Versuche über die Wasserbildung aus Knallgas¹⁾ unter dem Einfluß des kolloidalen Palladiums beobachteten wir vor 6 Jahren, als zufällig in das in der Schüttel-Ente befindliche Palladium-Hydrosol

¹⁾ J. pr. [2] 80, 337.