

198. C. Kelber: Die Herstellung kolloider, unedler Metalle durch Reduktion der Lösungen oder Suspensionen der Metallverbindungen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Schutzkörpern.

Über kolloides Nickel.

[4. Mitteilung, aus dem Laboratorium von Kraemer und Flammer, Heilbronn.]
(Eingegangen am 6. Oktober 1917.)

Billitzer¹⁾ und Ehrenhaft²⁾ haben unter Verwendung von Gleichstrom-Lichtbogen kolloides Nickel als braunes bzw. kastanienbraunes, unbeständiges Hydrosol erhalten; Svedberg³⁾ hat Nickel nach seiner Methode zu braunschwarzem Isobutylalkohol zerstäubt.

Sole des Nickels in wäßrigem Pyridin mit geringem Nickelgehalt, die neben dem Kolloid noch Oxydationsprodukte des zur Herstellung verwendeten Pyrogallols enthielten, haben Pieroni und Girardi⁴⁾ gewonnen. Aus Nickelnitrat erhielten sie solche mit violetter Farbe im reflektierten, mit gelb bis brauner Farbe im durchscheinenden Licht, Nickelacetat lieferte ihnen ein Kolloid, das rotbraun im auffallenden, grau im durchfallenden Licht erschien. Bei der Beurteilung der Farben dieser Kolloide sind auch die bei der Oxydation des Pyrogallols entstehenden gefärbten Produkte zu berücksichtigen. Einen Schluß auf eine bestimmte Konzentration der Sole unter Berücksichtigung der Intensität der Farben der Lösungen zu ziehen, ist dadurch nicht möglich, ebensowenig, wie ein Beweis, daß wirklich eine größere Menge des Nickelsalzes in Metallsol übergegangen ist, geführt werden kann.

Nickelorganosole durch Erhitzen von Nickelcarbonyl-Lösungen in Benzol hat Wa. Ostwald⁵⁾ hergestellt. Die Farbe der Sole war violett-blaugrau, die Haltbarkeit 1—2 Tage.

Kolloides Nickel in fester Form hat zuerst C. Paal¹⁾ durch katalytische Hydrogenisation von gefällttem oder kolloidem Nickelhydroxydul mit kolloidem Palladium erhalten. Die so gewonnenen Nickelsole besaßen als Schutzkörper protalbinsaures Natrium und hatten im durchfallenden Licht eine leuchtend kastanienbraune, im auffallenden Licht eine schwarze Farbe. Die festen Nickelkolloide bildeten

¹⁾ B. 35, 1929 [1902].

²⁾ Anzeiger der Wiener Akademie 39, 241 [1902].

³⁾ B. 38, 3616 [1905]; 39, 1705 [1906].

⁴⁾ Kolloid-Zeitschr. 15, 159—64 [1914].

⁵⁾ Kolloid-Zeitschr. 15, 204 [1914].

schwarzbraune Lamellen, die aber neben dem Nickelsol noch kolloides Palladium enthielten. Paals Nickelkolloide hatten einen Nickelgehalt von ca. 4 %.

Aus Vorstehendem ist ersichtlich, daß bis jetzt ein reines, beständiges Nickelsol noch nicht hergestellt wurde. Es ist mir nun gelungen, kolloides Nickel in Lösung und in fester Form zu gewinnen.

Ausgehend von der Tatsache, daß sich Nickeloxyde und gewisse Nickelsalze durch Erhitzen im Wasserstoffstrom schon bei Temperaturen um 200° zu metallischem Nickel reduzieren lassen, habe ich diese Reduktionsfähigkeit der Nickelverbindungen auch auf deren Lösungen und Suspensionen übertragen. Ein geeignetes Lösungsmittel sowohl für das Nickelsalz, wie für den Schutzkörper fand ich in reinem Glycerin; als Schutzkolloid diente mir Gelatine oder arabisches Gummi.

Erhitzt man eine Lösung von Nickelformiat und Gelatine in Glycerin unter Durchleiten von Wasserstoff im Ölbad vorsichtig auf 200—210°, so nimmt sie eine kastanienbraune, leuchtende Farbe an. Diese Lösung ist sehr beständig, verändert die Farbe selbst bei längerem Stehen an der Luft nicht und ist mit Alkohol mischbar. Mit Wasser versetzt, scheidet sie rasch braune Flocken ab, die sich durch Zentrifugieren leicht von der überstehenden Flüssigkeit trennen lassen und durch Behandeln mit Wasser frei von wasserlöslichen Stoffen erhalten werden. Der bei Zimmertemperatur getrocknete, braunschwarze, mattglänzende Niederschlag ist in verdünnter Essigsäure, in angesäuertem Wasser, Glycerin und Alkohol mit leuchtend kastanienbrauner Farbe löslich. Der Gehalt an Nickel beträgt 25—30 %.

Neben der Gewinnung kolloiden Nickels durch Reduktion der Nickelverbindungen durch Wasserstoff, habe ich noch die Bildung von Nickelsolen durch andere Reduktionsmittel versucht.

Eine Nickelformiat-Lösung in gelatinehaltigem Glycerin wird bei 220° durch Hydrazinhydrat zu leuchtend kastanienbraunem Nickelsol reduziert. Auch diese Lösung läßt sich durch vorsichtige Zugabe von Wasser fällen; das so gewonnene feste Kolloid besitzt einen Nickelgehalt von 22.5 %.

Formaldehyd und Hydroxylamin reduzieren bei ca. 200° die Nickelformiat-Gelatine-Glycerin-Lösung ebenfalls zu kastanienbraunem Nickelsol. Unterphosphorige Säure scheidet bei 180—200° das Nickel in der Hauptsache als Metall aus.

An Stelle von Gelatine läßt sich auch Gummi arabicum als Schutzkolloid verwenden. Die Reduktion der Nickelformiat-Gummi-Glycerin-Lösung durch Wasserstoff ist schwieriger, als bei gelatinehaltigem Glycerin; die anderen Reduktionsmittel: Hydrazin, Hydroxylamin und Formaldehyd geben in gleicher Weise, wie beim Gelatine-Glycerin leuchtend braune Lösungen des Nickelsols.

Versuchs-Teil.

Die Herstellung von Nickelsolen.*A. Mit Gelatine als Schutzkolloid.***I. Die Herstellung von kolloidem Nickel durch Reduktion von Nickelformiat durch Wasserstoff.**

1 g Nickelformiat (= 0.3 g Ni) und 1.5 g Gelatine werden in 100 g reinem Glycerin am Wasserbade gelöst und diese Lösung langsam unter Durchleiten von Wasserstoff auf ca. 200° erhitzt. Die rein grüne Farbe des Nickelsalzes geht zuerst in gelbgrün und dann in leuchtend braun über. Die Reduktion ist einige Minuten nach Erreichung der oben angegebenen Temperatur beendet. Das Sol ist mischbar mit Alkohol, Essigsäure und verdünnten Säuren und wird durch Wasser gefällt. Die durch Wasser ausgefällten braunen Flocken läßt man absitzen, zentrifugiert darauf mehrmals mit reinem Wasser, bis alle wasserlöslichen Stoffe entfernt sind, wäscht mit Alkohol aus und trocknet bei Zimmertemperatur. Das so hergestellte Kolloid ist braunschwarz und mattglänzend und gibt mit verdünnter Essigsäure, mit angesäuertem Glycerin, Alkohol und verdünnten Säuren leuchtend braune Lösungen.

Zur Analyse wird das Kolloid mit Salpeter- und Schwefelsäure zerstört und in dem entstandenen Nickelsalz das Nickel mit Diacetyldioxim bestimmt.

Präparat Nr. 1. 0.3380 g Sbst.: 0.443 g $\text{NiC}_2\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. Gef. 26.6 % Ni.

Präparat Nr. 2. 0.3059 g Sbst.: 0.482 g $\text{NiC}_2\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. Gef. 32 % Ni.

II. Die Herstellung von kolloidem Nickel durch Reduktion von Nickelformiat durch Hydrazinhydrat.

Die Lösung von 1.5 g Gelatine und 1 g Nickelformiat (= 0.3 g Ni) in 100 g Glycerin wird unter Zusatz einiger Tropfen Hydrazinhydrat im Ölbad erhitzt. Bei 150—160° beginnt sich die Lösung zu verändern und stellt bei 190—200° eine leuchtend kastanienbraune Lösung von kolloidem Nickel dar. Die Eigenschaften dieser Lösung und des durch Wasser daraus entstehenden festen Kolloids sind die gleichen, wie bei dem durch Wasserstoff reduzierten. Ein Auswaschen mit zuviel reinem Wasser ist zu vermeiden, da sonst das Kolloid teilweise in Lösung geht.

0.1194 g Sbst. 0.1320 g $\text{NiC}_2\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. Gef. 22.45 % Ni.

III. und IV. Die Herstellung von kolloidem Nickel durch Reduktion von Nickelformiat durch Hydroxylaminchlorhydrat oder Formaldehyd.

In gleicher Weise, wie die Reduktion mit Hydrazinhydrat durch Erhitzen der Nickelformiat-Gelatine-Glycerin-Lösung mit dem Reduktionsmittel, lassen sich hiermit leuchtend braune Nickelsole erhalten.

B. Mit Gummi arabicum als Schutzkolloid.

I. Die Herstellung von kolloidem Nickel durch Reduktion von Nickelformiat durch Wasserstoff.

1 g Nickelformiat und 2 g arabisches Gummi werden in 100 g Glycerin gelöst und im Wasserstoffstrom auf 200—220° erhitzt. Die grüne Farbe der Lösung geht langsam über gelbbraun in dunkelkastanienbraun über. Das Nickelsol besitzt die gleichen Eigenschaften wie das mit Gelatine hergestellte. Das durch Wasser gefällte Kolloid wird zentrifugiert, mit Wasser gewaschen und bei niedrigerer Temperatur getrocknet. In angesäuertem Wasser, Glycerin, Alkohol und in verdünnter Essigsäure löst sich das Kolloid leicht mit brauner Farbe auf.

II. Die Herstellung von kolloidem Nickel durch Reduktion von Nickelformiat durch Hydrazinhydrat.

Eine Lösung von 2 g Gummi arabicum und 1 g Nickelformiat (= 0.3 g Ni) in 100 g Glycerin wird mit wenigen Tropfen Hydrazinhydrat bei ca. 200° reduziert. Die leuchtend braune Kolloidlösung wird durch Wasser gefällt, das trockene Präparat ist mit den oben beschriebenen in den Eigenschaften übereinstimmend.

0.1525 g Sbst.: 0.127 g $\text{NiC}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. Gef. 16.9% Ni.

III. und IV. Die Herstellung von kolloidem Nickel durch Reduktion von Nickelformiat durch Hydroxylaminchlorhydrat oder Formaldehyd.

Hydroxylamin oder Formaldehyd reduzieren bei ca. 200° die Nickelformiat-Gummi-arabicum-Glycerin-Lösung ebenfalls zu kastanienbraunem Nickelsol.

An Stelle von Nickelformiat lassen sich bei allen Versuchen auch andere Nickelsalze, z. B. Nickelacetat oder frisch gefälltes Nickelhydroxydul, mit Erfolg verwenden.

Frl. H. Rheinheimer, die mich auch bei dieser Arbeit mit großem Geschick unterstützt hat, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

Die Versuche werden fortgesetzt.