

etwa nur mineralogischen Bildungen, sondern auch zum Wachstum organischer Formen bestehen, dürfte ohne weiteres einleuchten. Speziellere Zusammenhänge ergeben sich u. a. mit Vorgängen bei der AgBr-Entwicklung, wo sich namentlich mit Beobachtungen von Scheffer<sup>1)</sup> unmittelbare Berührungspunkte bieten; sie spielen aber weiter auch eine Rolle bei der Krystallbildung in kolloiden Metall-Lösungen, die gewöhnlich auf Vereinigung von Teilchen kleinster Dimension zurückgeführt wird, sowie bei der Krystallisation von Metall auf Metall in einer Lösung seiner Ionen, die kürzlich von Thiel<sup>2)</sup> wieder unter dem Namen »autogene Metallbaumbildung« für Blei behandelt wurde.

Bern, Anorgan. Labor. d. Universität.

## 220. A. Gutbier und R. Emslander: Zur Kenntnis des kolloiden Selens.

[Mitteilung aus d. Laboratorium für anorgan. Chem. d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 22. Juni 1921.)

Gelegentlich einer im Jahre 1912 ausgeführten Untersuchung über den Einfluß des Gefrierens auf kolloides Selen stellten wir fest, daß die Koagulation der nach dem Verfahren von A. Gutbier<sup>3)</sup> bereiteten Systeme beim Gefrieren durch Zusatz von Elektrolyten in auffallender Weise beeinflußt wurde. Die Ergebnisse schienen uns aber nicht ganz einwandfrei zu sein, weil von der Darstellung der Präparate her noch ein störender Elektrolyt — selenige Säure,  $H_2SeO_3$  — anwesend war, der die Schwelle der optimalen Elektrolytkonzentration<sup>4)</sup> verschieben konnte. Außerdem waren Koagulationskerne, deren Anwesenheit sich durch den bläulichen Farbenton solcher Flüssigkeiten verrät, mit Sicherheit nicht auszuschließen, und diese Kerne vermochten wohl sicher einen nicht unbedeutenden Einfluß auf die Art des Zerfalls der Präparate auszuüben.

Wir wünschten begreiflicherwise, die Versuche an einem System zu kontrollieren, das frei von  $H_2SeO_3$  und sonstigen irgendwelchen bedeutenderen Mengen von Verunreinigungen zu erhalten sei, und das hauptsächlich nur Teilchen von gleicher Größe enthielte, des polydispersen Charakters der bisher untersuchten kolloiden Selenlösungen

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 14, 489 [1908].

<sup>2)</sup> B. 53, 1066 [1920].

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 32, 106 [1902].

<sup>4)</sup> Vergl. A. Gutbier und F. Flury, B. 41, 4259 [1908].

also entbehre. Dieser unser Wunsch ging in Erfüllung, als wir Folgendes beobachteten: Übergießt man die trocknen Kryställchen von Selenioxyd mit konz. Hydrazinhydrat, so tritt augenblicklich eine äußerst heftige Reaktion ein. Das Gemisch erwärmt sich stark, braust auf, wird dunkel braunrot und verstäubt auch teilweise unter Auspuffung roter Wolken, manchmal sogar mit kornblumenblauer Flamme. Schließlich bleibt eine blutrote Flüssigkeit übrig. Um Verluste durch die starke Erwärmung zu vermeiden, kühlt man das konz. Hydrazinhydrat vorteilhaft in einer Kältemischung ab und läßt die Kryställchen des  $\text{SeO}_2$  einzeln und langsam nacheinander einfallen. Die blutrote Flüssigkeit besteht, wie man leicht durch einen Diffusionsversuch mit Gelatinegallerte nachzuweisen vermag, aus einer echten, molardispersen Selenlösung und ist durch ihr interessantes Verhalten gegen  $\text{H}_2\text{O}$  ausgezeichnet. Läßt man sie nämlich in viel  $\text{H}_2\text{O}$  einfließen, so entsteht eine prächtig rote kolloide Selenlösung.

Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man auf einem viel einfacheren Wege<sup>1)</sup>: Wie wir<sup>2)</sup> im Sommer 1912 und zu gleicher Zeit auch Julius Meyer und J. Jannek<sup>3)</sup> gefunden haben, wird nicht nur amorphes, rotes Selen, sondern auch die graue, krystallinische Modifikation von konz. oder mäßig verd. Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur gut gelöst. Dabei entwickelt sich anfangs etwas Gas, in dem R. Emslander neben  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  auch  $\text{NH}_3$  nachweisen konnte. Dann wird die Flüssigkeit braun, weiter braunrot und schließlich tief dunkelrot. Gießt man die ölige Flüssigkeit in viel  $\text{H}_2\text{O}$  ein, so bildet sich eine sehr schöne kolloide Selenlösung.

Dieses Verfahren dürfte wohl sicher das allereinfachste zur Bereitung von kolloidem Selen sein. Es führt zu Präparaten, die, sofern sie in größerer Verdünnung hergestellt werden, wochenlang haltbar sind. Geringe Schlierenbildung wird allerdings auch bei stärker verdünnten Systemen im Laufe der Zeit immer auftreten; doch genügt dann Umrühren, um diese streifigen Abscheidungen in der Flüssigkeit wieder kolloid zu zerteilen. Auch Zweischichtenbildung wurde verschiedentlich beobachtet, konnte aber durch Umschütteln glatt behoben werden. Die Kolloide vertragen höhere Temperaturen und sogar auch Kochen, ohne sich zu verändern, und lassen sich durch Dialyse sowohl im Grahamschen Dialysator als auch in

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu die Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefel auf Hydrazinhydrat von Th. Curtius, Gmelin-Kraut, VII. Aufl., I 1, 194; C. Lobry de Bruyn, R. 13, 433 [1894]; 15, 174 [1896]; 18, 297 [1899]; Fritz Ephraim und Henryk Piotrowski, B. 44, 386 [1911]; Julius Meyer, B. 46, 3089 [1913].

<sup>2)</sup> B. 47, 466 [1914].    <sup>3)</sup> B. 46, 3089 [1913].

Pergamentpapierschläuchen recht weitgehend vom beigemengten  $N_2H_4$  befreien. Die letzten Spuren des  $N_2H_4$  sind indessen, wie wir an zahlreichen Proben festgestellt haben, auf diese Weise aus den Systemen nicht entfernbar. Die disperse Phase läßt sich durch  $BaSO_4$ ) glatt und vollständig ausscheiden. Man braucht in dem Kolloid nur  $BaSO_4$  zu erzeugen oder es mit diesem einige Zeit zu kochen und dann bis zur Klärung stehen zu lassen, um über einem schwach farbigen Bodensatze eine farblose selenfreie Flüssigkeit zu erhalten.

Bekanntlich nimmt der Dispersitätsgrad eines Suspensoids mit steigender Verdünnung stetig zu. An den vorliegenden Präparaten konnte diese Konzentrationsvariabilität besonders gut verfolgt werden, indem die zeitliche Stabilität als Äquivalent für den Dispersitätsgrad angenommen wurde.

Wir bereiteten zu diesen Versuchen die Systeme dadurch, daß wir 0.5073 g von grauem, pulverförmigem Selen in 6 ccm konz. Hydrazinhydrats von F. Raschig bei gewöhnlicher Temperatur auflösten und von dieser öligen Flüssigkeit je 1 ccm in die folgenden Wassermengen

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6
ccm $H_2O$	50	100	200	300	400	1000

unter lebhaftem Umrühren schnell eingossen. Als nun die Beobachtungen 6 Tage lang fortgesetzt wurden, stellten wir die folgenden Ergebnisse fest<sup>2)</sup>:

Versuch Nr.	1 Stde.	2. Tag	3. Tag	4. Tag	5. Tag	6. Tag
1	rot, an der Oberfläche trüb	gelbbraun ††	farblos ††††	—	—	—
2	rot, etwas trüb	gelbbraun ††	bläulich rosa †††	farblos ††††	—	—
3	rot, etwas trüb	bläulich rosa †	blaurosa ††	bläulich rosa †††	farblos ††††	—
4	rot, an der Oberfläche etwas flockig	bläulich rosa †	bräunlich rosa ††	bräunlich rosa †††	bräunlich rosa †††	bläulich rosa †††
5	rot, gleichmäßig trüb	ziegelrot, trüb	rot, trüb †	rot, trüb †	bläulich rosa †††	bläulich rosa †††
6	blutrot, an der Oberfläche trüb	rot	rot	rot	rot, trüb	rot, trüb 0

Die an den durch Koagulation zerstörten Präparaten gemessene Alkalität war nach Tagen fast gleich geblieben.

<sup>1)</sup> L. Vanino, B. 35, 662 [1902].

<sup>2)</sup> In diesen im Interesse der Raumerparnis gewählten Zusammenstellungen bedeutet: 0 = beginnende Koagulation, † = sehr wenig, †† = wenig, ††† = viel, †††† = sehr viel Bodensatz von irreversiblen Selen.

Wie aus den Resultaten hauptsächlich zu entnehmen ist, hängt die Beständigkeit dieser Systeme wesentlich von ihrem Dispersitätsgrade ab. Und der Dispersitätsgrad von kolloidem Selen ist in bedeutender ausgesprochenem Maße, als bei anderen anorganischen Kolloiden, von Einfluß auf die Farbe der Systeme.

Die Farbe der nach diesem Verfahren bereiteten kolloiden Selenlösungen ist im allgemeinen rot, häufig auch gelb und zinnoberrot, manchmal auch blaurot. Wir beobachteten, daß ein System, das durch Eingießen der Selen-Hydrazinhydrat-Lösung in sehr viel  $H_2O$  gebildet wurde, intensiv gelb war, während ein anderes, das in bedeutend weniger  $H_2O$  gebildet war und nachträglich auf das gleiche Volumen wie das erstere verdünnt wurde, immer rosa erschien, also gröber dispers war. Setzt man ferner zu einem nach dieser Methode gewonnenen und dialysierten Präparate von gelber Farbe — der des verd. mit Alkali vermischten Methylorange — koagulationsbefördernde Stoffe hinzu, so daß also das Korn des Suspensoids vergrößert wird, so schlägt, wie wir festgestellt haben, die gelbe Farbe alsbald in korallenrot um. Und schließlich konnte die Beobachtung von A. Gutbier<sup>1)</sup>, daß rotes kolloides Selen im Koagulationstadium, also beim Übergang aus dem fein dispersen in einen gröber dispersen Zustand blautichig wird, hier immer bestätigt werden. Ein ganz schwacher Blauschimmer signalisierte geradezu die alsbald einsetzende Koagulation der Systeme.

Um die Einwirkung von Elektrolyten auf solche Präparate bei gewöhnlicher Temperatur studieren zu können, lösten wir 0.0845 g graues, pulverförmiges Selen in 1 ccm konz. Hydrazinhydrat, gossen die ölige Flüssigkeit unter Umrühren in 1 l  $H_2O$  ein und dialysierten das gelbe System 6 Tage lang im offenen Dialysator. In dem alle 6 Stdn. gewechselten Außenwasser war nach dieser Zeit  $N_2H_4$  nicht mehr nachzuweisen. An Proben des gereinigten Hydrosols wurde nachgewiesen, daß es durch kurzes Kochen keine Veränderung erlitt und beim Verdampfen auf dem Wasserbade oder Eindunsten im Exsiccator bläulich-schwarz schimmerndes Selen hinterließ, das, in  $H_2O$  auch beim Erwärmen nicht mehr kolloid zerteilbar, unter Einwirkung von etwas Lauge aber vorübergehend ein lichtgelbes Sol bildete.

Doppelnormale Elektrolytlösungen, mit dem dialysierten System zu gleichen Teilen vermischt, wirken folgendermaßen:

1. Auf Zusatz von  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2SeO_3$  und  $CH_3.COOH$  schlug die gelbe Farbe sofort in rosa um. Bei gelindem Erwärmen dieser Gemische wurde die Durchsichtsfarbe zunächst violett rosa, dann bläulich.

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 32, 106 [1902]. Vergl. hierzu auch A. Pochettino, R. A. L. [5] 18, II, 544 [1909]; The Svedberg und N. Pihlblad, Ph. Ch. 74, 513 [1910].

2.  $\text{NH}_3$  übte keine Wirkung aus.  $\text{NaOH}$  hellte die Flüssigkeit etwas auf.  $\text{Ba(OH)}_2$  rief fast vollständige Ausflockung hervor.

3. Von Salzen wirkten besonders kräftig koagulierend  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  und Alaun,  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  schwächer.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  waren ohne Einfluß und scheinen, wohl infolge der Hydroxylionenkonzentration, die Koagulation bei gewöhnlicher Temperatur zu hemmen und die Stabilität der Systeme zu erhöhen.

Das hier verwendete Präparat froh im Reagensglase in der Kältemischung zu einem bläulichen Eis ein und taute unter vollständiger Koagulation auf. Der Bodensatz war bläulich und irreversibel.

Mit Systemen dieser Bereitungsweise wurden nunmehr in Gegenwart von Elektrolyten Gefrierversuche angestellt, und zwar so, daß man gleiche Teile von dialysierter kolloider Selenlösung und von  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KCl}$  verschiedener Normalität mischte und im Reagensglase in der Kältemischung zum Gefrieren brachte. Nachdem das in allen Fällen durchaus homogene Eis 10 Minuten bestanden hatte, ließ man es bei Zimmertemperatur langsam wieder auftauen.

An einem rosafarbenen, gegen Gefrieren ganz außerordentlich empfindlichen Präparat mit der Selenkonzentration von 0.110 g im l konnte nachgewiesen werden, daß ein gewisses Elektrolyt-Optimum besteht und für die Stabilität der Systeme bei niederer Temperatur ausschlaggebend ist. Trotzdem  $\text{HCl}$  ein wirksamer Koagulator ist, entfaltet sie dennoch bei geeigneter Verdünnung eine ausgeprägte Schutzwirkung für kolloides Selen in Bezug auf die Ausflockung durch Gefrieren.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erwies sich in einem größeren Konzentrationsintervall als Stabilisator, und selbst  $\text{KCl}$  erhöhte in gewissen Konzentrationen die Beständigkeit der Systeme gegen Temperaturerniedrigung.

Die optimale Konzentration der  $\text{HCl}$  ergab sich bei unseren Versuchen zu 0.003-n., und das hier entstehende bläuliche Eis taute zu einem hell rosafarbenen sekundären Kolloid wieder auf. — Die mit 0.013–0.052-n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vermischten Proben lieferten hell orangegelbes Eis und lichtrosafarbige, sekundäre Systeme. — Das Eis von Proben, die Zusatz von 0.0125–0.05 n.  $\text{KCl}$  erhalten hatten, war hell orangegelb und taute zu schwach rosafarbenen Flüssigkeiten wieder auf.

Bei höheren Selenkonzentrationen verwischt sich das Elektrolyt-Optimum etwas, weil solche Systeme, z. B. schon dunkelrote mit einem Gehalt von 0.280 g im l, an und für sich durch Gefrieren nicht sogleich und vollständig zur Koagulation zu bringen sind, sondern beim Auftauen noch schwach farbige Flüssigkeiten zurückliefern. Der allgemeine Befund jedoch war für  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KCl}$  der gleiche wie bei den niederen Selenkonzentrationen.