

**95. A. Gutbier, J. Huber und O. Kuppinger:
Zur analytischen Chemie kolloid-disperser Systeme,
I.: Bestimmung von Silber-Ion neben kolloidem Silber.**

[Mitteil. aus d. Labor. für anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 15. Februar 1922.)

Einer analytischen Chemie der Kolloide ist bisher nur wenig Interesse entgegengebracht worden. Man hat sich im großen und ganzen mit Gehaltsbestimmungen allereinfachster Art begnügt.

Bei Untersuchungen, die in unserem Laboratorium begonnen worden sind, um den Mechanismus verschiedener Kolloid-Synthesen aufzuklären, mußte der Reduktionsgrad ermittelt, d. h. die Menge der bei der Reduktion unverändert gebliebenen Metallsalze in kolloid-dispersen Systemen bestimmt werden.

So war u. a. zu verfolgen der Verlauf der Synthese von kolloidem Silber bei der Reduktion von Silbernitrat mittels Hydrazin-hydrats¹⁾ in Gegenwart von pflanzlichen Schleimen. Solche kolloide Silber-Lösungen²⁾ sind durch reine, braune Farben, durch große Beständigkeit und besonders auch dadurch ausgezeichnet, daß sie sich in hochprozentiges, festes kolloides Silber überführen lassen.

Da eine quantitative Trennung des bei der Reduktion nicht angegriffenen Silbersalzes von der kolloid-dispersen Phase in Flüssigkeiten dieser Art weder durch Ultrafiltration noch mit Hilfe der bis jetzt bekannt gewordenen Dialysatoren erreichbar ist, mußte nach einem chemischen Verfahren gesucht werden.

Die Lösung des Problems gelang, nachdem einwandfrei festgestellt worden war, daß Pflanzenschleime bis zu Konzentrationen von 0.4 % die unmittelbare Silbertitration nach J. Volhards Methode nicht stören, vorläufig für niedere Silber-Ionen- und Schleim-Konzentrationen auf die folgende Weise:

Wie in unserem Laboratorium an mehreren Beispielen nachgewiesen worden ist³⁾, werden nicht allein Schleimsubstanzen, sondern gleichartig und gleichzeitig die durch sie geschützten Metallkolloide durch starken Alkohol in reversibler Form gefällt, und der Metallgehalt der festen Präparate läßt sich, was in präparativer Hinsicht wichtig ist, durch mehrmalige fraktionierte Umfällungen verhältnis-

¹⁾ Z. a. Ch. **32**, 350 [1902].

²⁾ Z. a. Ch. **45**, 77 [1905]; Kolloid. Beih. **5**, 211 [1913]; Kolloid.-Z. **19**, 22, 280 [1916]; **20**, 123 [1917]; **30**, 31 [1922].

³⁾ z. B. Kolloid.-Ztschr. **18**, 1, 57, 65, 201, 263 [1916]; **19**, 33, 90, 177, 230, 235, 280, 287, 291, 298 [1916]; **20**, 83, 123, 186, 194 [1917].

mäßig hoch anreichern. Hauptbedingung für das quantitative Gelingen solcher Versuche ist, neben einer nicht zu hohen Schutzkolloid-Konzentration, genügende Stärke des Fällungsmittels. So bevorzugen wir für analytische Zwecke Methylalkohol, der sich durch Destillation über Kalk leicht von entsprechendem Gehalt gewinnen läßt. Die bei solchen Fällungen aus den kolloiden Silber-Lösungen ausgeschiedenen tief braunen Niederschläge liefern, vorausgesetzt, daß nicht zu hoch konzentrierte, farbige¹⁾ Schleim-Lösungen angewandt werden, wasserhelle Filtrate.

Indessen, die quantitative Verfolgung dieser Fällungsreaktion lehrte, wie nicht anders zu erwarten war, daß das mit Alkohol gefällte System Schleim/kolloides Silber viel Silber-Ion adsorbiert enthält. Durch Auswaschen mit Alkohol allein konnten diese adsorbierten Mengen nicht entfernt werden. Die für präparative Zwecke durchaus genügende Methode der mehrmaligen fraktionierten Umfällung kam für die analytische Untersuchung nicht in Betracht, weil die Konzentrationsverhältnisse, die notgedrungen eingehalten werden mußten, quantitative Wiederauflösung des Niederschlags auf dem Filter nicht ermöglichten. Und andere Waschmittel griffen die Abscheidungen an, indem sie sie dispergierten.

Zahlreiche Versuche, an denen sich die HHrn. DDr. R. Willers und W. Dietrich in dankenswerter Weise beteiligten, ergaben, daß Elektrolyte und sonstige Stoffe, die wohl mit dem schützenden und mit dem geschützten Kolloid koagulierend reagieren, sich aber nicht mit Silbernitrat chemisch umsetzen, nicht zur Verwendung kommen konnten, weil sie in ihrer Adsorptionstendenz für Silber-Ion die Schleimsubstanzen noch übertrafen.

Dagegen schien auf Grund anderer, in unserem Laboratorium gemachter Beobachtungen eine Möglichkeit zur Trennung von kolloidem Silber und Silber-Ion darin zu bestehen, daß man das unveränderte Silbernitrat in eine Komplexverbindung überführte, bevor man die Fällung vornahm. Und unter den vielen komplexen Silberverbindungen erwies sich schließlich als geeignet diejenige, welche bei der Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf Silbernitrat entsteht. Bedingung ist nur, daß das Carbonat absolut rein²⁾ ist und

¹⁾ Bei den Extrakten von Flohsamen z. B. sind schon die wenig über 0.4-proz. Schleime so tiefartig, daß der durch Alkohol nicht fällbare Farbstoff die Titrationen im Filtrat außerordentlich erschwert.

²⁾ Nicht besonders gereinigtes Ammoniumcarbonat verfärbt Gemische von Pflanzenschleimen und Silbernitrat schon im Dunkeln und ruft infolge der Bildung von kolloidem Silber bedeutende Differenzen bei den Bestimmungen hervor. Man reinigt die Präparate nach den in Gmelin-Kraut, I, 3, S. 753, angegebenen Verfahren.

daß es in einer Form zugesetzt wird, die keinesfalls eine Verdünnung des Systems zur Folge hat. Deshalb wenden wir festes Ammoniumcarbonat an und rühren von dem feinst gepulverten Salze so viel in die kolloide Lösung ein, daß der zunächst entstehende Niederschlag von Silbercarbonat wieder vollkommen in Lösung geht.

Schließlich noch darf bei Untersuchungen dieser Art eines nicht übersehen werden: Die pflanzlichen Schleime enthalten, wie wir demnächst in einer größeren Abhandlung zeigen werden, Stoffe, die unter geeigneten Bedingungen und namentlich am Lichte und in der Wärme reduzierend auf Metallsalze einwirken und demgemäß von sich aus zur Bildung von kolloiden Metall-Lösungen Veranlassung zu geben vermögen. Man ist infolgedessen bei der Herstellung solcher Systeme und bei ihrer Vorbereitung zur Analyse unbedingt gezwungen, bis zur Vollendung der Fällung im Dunkelzimmer zu arbeiten.

Das Verfahren, dessen wir uns in verschiedenen Fällen mit Erfolg bedienen konnten, besteht also kurz im Folgenden:

Abgemessene Mengen des im Dunkelzimmer bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten, geschützten kolloiden Systems werden mit einem entsprechenden Überschusse an festem, gepulvertem Ammoniumcarbonat so lange gerührt, bis das Salz vollkommen gelöst und das entstandene Silbercarbonat wieder verschwunden ist. Man tropft nunmehr die Flüssigkeit unter Rühren in überschüssigen, frisch über Kalk destillierten Methylalkohol ein und läßt das Ganze etwa 24 Stdn. stehen, bis der Niederschlag sich vollkommen abgesetzt hat. Die überstehende Flüssigkeit wird unter den oben angeführten Voraussetzungen farblos sein. Man dekantiert die Fällung geduldig mit Alkohol und wäscht sie schließlich auf dem Filter erschöpfend aus. Filtrat und Waschwässer werden vereinigt, durch Destillation auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, nach dem Abkühlen mit Salpetersäure angesäuert und zur Bestimmung des bei der Kolloid-Synthese nicht verbrauchten Silbernitrats nach Volhard titriert. Zur Kontrolle kann man den auf dem Filter befindlichen, das kolloide Silber enthaltenden Rückstand in warmer, verd. Salpetersäure aufnehmen und die abgekühlte Flüssigkeit nach dem gleichen Verfahren unmittelbar titrieren.

Für die vorliegende Mitteilung stellen wir nur einige wenige von unseren Versuchen zusammen. Sie sollen zeigen, für welche Arten von kolloid-chemischen Untersuchungen sich das Verfahren verwerten läßt. Die aus den Versuchen sich ergebenden Schlüsse werden wir in einer anderen Abhandlung ziehen, in der wir über die fragliche Kolloid-Synthese selbst zu berichten gedenken,

Beschreibung der Versuche¹⁾.

I. Um die Brauchbarkeit des Verfahrens an und für sich zu ergründen, vermischte man bei dieser Versuchsreihe im Dunkeln je 25 ccm 0.03-proz. Flohsamen-Schleim²⁾ mit 1.0—25.0 ccm 0.1-n. Silbernitrat und analysierte die Gemische unmittelbar, also ohne Zusatz eines Reduktionsmittels. Die Menge des hinzugefügten Ammoniumcarbonats betrug 0.3—2.0 g.

	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)	h)
1. Angewandt ccm 0.1-n.								
AgNO ₃	1.0	2.0	4.0	6.0	6.0	8.0	16.0	25.0
Verbraucht ccm 0.1-n.								
NH ₄ .SCN für Filtrat	1.0	2.0	4.0	5.96	5.98	7.98	15.72	24.73
% Ag im Filtrat	100.0	100.0	100.0	99.33	99.67	99.75	98.25	98.92
				i)	k)	l)	m)	n)
2. Angewandt ccm 0.1-n. AgNO ₃			1.0	2.0	4.0	8.0	16.0	
Verbraucht ccm 0.1-n. } Filtrat			1.0	2.0	4.0	7.97	15.73	
NH ₄ .SCN für } Rückstand			—	—	—	—	0.26	
% Ag im Filtrat			100.0	100.0	100.0	99.63	98.31	

II. In dieser Versuchsreihe handelte es sich um die analytische Verfolgung der Synthese von kolloidem Silber in Gegenwart von Flohsamen-Schleim.

Man verfuhr hier so, daß man bestimmte Konzentrationen von Silbernitrat mit je 25 ccm 0.03-proz. Flohsamen-Schleim im Dunkeln mischte, tropfenweise und unter Rühren je 1.0 ccm frisch bereitete³⁾ Hydrazin-hydrat-Lösung 1:1000 bei gewöhnlicher Temperatur hinzufügte und die Flüssigkeiten 24 Stdn. lang im Dunkelzimmer stehen ließ, ehe man Ammoniumcarbonat einrührte und die Fällung vornahm. Die analysierten Systeme waren je nach der Konzentration in der Durchsicht rotbraun bis schwarzbraun, in der Aufsicht grün bis schwarzbraun.

	a)	b)	c)	d)	e)	f)	
1. Angewandt ccm 0.1-n. AgNO ₃	1.0	2.0	4.0	8.0	16.0	32.0	
Verbraucht ccm 0.1-n. } Filtrat	0.2	1.2	3.38	7.35	14.98	30.1	
NH ₄ .SCN für } Rückstand	—	—	0.6	—	1.01	1.9	
Reduktionsgrad in %	80.0	40.0	15.5	8.13	6.38	5.94	
		g)	h)	i)	k)	l)	m)
2. Angewandt ccm 0.05-n. AgNO ₃		1.0	2.0	4.0	8.0	16.0	32.0
Verbraucht ccm 0.05-n. } Filtrat		0.15	0.44	2.3	6.04	13.8	30.1
NH ₄ .SCN für } Rückstand		—	1.55	—	1.95	2.2	—
Reduktionsgrad in %		85.0	78.0	42.5	24.5	13.75	5.94
		n)	o)	p)	q)	r)	s)
3. Angewandt ccm 0.025-n. AgNO ₃		1.0	2.0	4.0	8.0	16.0	32.0
Verbraucht ccm 0.025-n. } Filtrat		0.15	0.33	1.4	4.0	11.8	28.25
NH ₄ .SCN für } Rückstand		—	—	—	4.0	4.2	—
Reduktionsgrad in %		85.0	83.5	65.0	50.0	26.25	11.72

¹⁾ Die hier verwendeten Büretten sind geeicht und so konstruiert, daß sie noch 0.01 ccm auf das genaueste ablesen lassen.

²⁾ Kolloid.-Ztschr. 19, 90 [1916].

³⁾ Ph. Ch. 84, 203 [1913].

III. Bei den weiteren Versuchen konnte der Einfluß der Konzentration des Schutzkolloids auf die Anreicherung des kolloiden Silbers messend verfolgt werden.

Man reduzierte je 80 ccm von 0.05-n. Silbernitrat in Gegenwart von je 25 ccm Flohsamen-Schleim von verschiedenem Gehalte (0.6—0.01 %) mit je 1.0 ccm Hydrazin-hydrat-Lösung 1:1000.

	a)	b)	c)	d)	e)				
Angewandt Schleim von %	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2				
Verbraucht ccm 0.05-n. } Filtrat	4.7	5.0	5.14	5.4	5.61				
} Rückstand	—	3.0	—	2.6	2.4				
Reduktionsgrad in %	41.25	37.5	35.67	32.5	29.88				
f)	g)	h)	i)	k)	l)	m)	n)	o)	p)
0.1	0.09	0.08	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01
5.91	5.97	6.0	6.01	6.06	6.03	6.09	6.1	6.1	6.1
—	—	2.0	—	1.92	—	—	1.9	—	1.9
26.13	25.33	25.00	24.88	24.25	24.00	23.83	23.75	23.75	23.75

IV. In gleicher Weise ließ sich das Verfahren verwerten, als man wechselnde Mengen des Reduktionsmittels auf Gemenge von je 25 ccm 0.4-proz. Flohsamen-Schleim und je 80 ccm 0.05-n. Silbernitrat einwirken ließ.

	a)	b)	c)	d)	e)	f)
Angewandt ccm N_2H_4 1:1000	0.13	0.25	0.5	1.0	2.0	3.0
Verbraucht ccm 0.05 n. $NH_4.SCN$						
für Filtrat	5.7	5.5	5.25	5.13	2.6	0.94
Reduktionsgrad in %	28.75	31.25	34.38	35.88	67.5	88.25

V. Schließlich ließ sich mit Hilfe dieses Verfahrens auch noch die Zeit ermitteln, innerhalb der die Reduktion von Gemischen, z. B. von je 25 ccm 0.4-proz. Flohsamen-Schleim und 8.0 ccm 0.05 n. Silbernitrat mit 1.0 ccm Hydrazin-hydrat-Lösung 1:1000 vollkommen erledigt ist.

	a)	b)	c)	d)	e)
Dauer der Reaktion in Stdn.	2	4	5	6	12
Verbraucht ccm 0.05-n. $NH_4.SCN$					
für Filtrat	5.16	5.14	5.17	5.19	5.15
Reduktionsgrad in %	33.5	35.75	35.38	35.13	35.63