

76. R. Zsigmondy: Über Hydrogele und Hydrate.

(Eingegangen am 5. Februar 1926.)

In einer Reihe von Publikationen¹⁾, welche unter dem obigen Titel zusammengefaßt sind, haben Willstätter und Kraut mit Mitarbeitern, einen von van Bemmelen abweichenden Standpunkt vertretend, den für das chemische Empfinden sehr sympathischen Gesichtspunkt zur Geltung gebracht, daß in den Hydrogelen der Oxyde die Hydrate ganz allgemein verbreitet sind. Es gelang auch, in den Gelen der Tonerde, die in der Natur vorhandenen Hydrate von der Formel $Al(OH)_3$ und $AlO.OH$ nachzuweisen und zu zeigen, daß die chemische Zusammensetzung der Gele für die Reaktionen eine wesentliche Rolle spielt²⁾.

Bei der allgemeinen Bedeutung, welche den Ausführungen der genannten Autoren zukommt, sei es mir gestattet, hier auf den Gegenstand etwas einzugehen; zweifellos werden auch Naturforscher anderer Richtung wie Physiker, Physikochemiker und Mineralogen sich dazu äußern.

van Bemmelen hat in einer Reihe sehr umfangreicher und äußerst sorgfältiger Untersuchungen gezeigt, daß die Aufnahme der Temperatur-Dampfdruck-Diagramme keinerlei Anhaltspunkte für das Auftreten bestimmter Hydrate ergibt, daß vielmehr das in denselben enthaltene Wasser sich so verhält, als ob es mit dem Oxyd (das stets als Trockenrückstand bei höheren Temperaturen hinterbleibt), in inniger Beimischung vorhanden wäre, und hebt den unbestreitbaren Gegensatz zwischen echten krystallinen Hydraten und den Hydrogelen hervor. Die ersterwähnte Feststellung ist bezüglich der allergrößten Menge des in den Gelen enthaltenen Wassers richtig, und bloß bezüglich der kleinen Wassermengen, die in stöchiometrischen Verhältnissen gebunden sein können, besteht eine Meinungsverschiedenheit.

Des weiteren zeigt van Bemmelen, daß das Gelwasser bei viel niedrigeren Temperaturen abgegeben wird als das Wasser makroskopischer Krystalle³⁾ derselben Zusammensetzung. Unter der damals wohl ziemlich allgemein anerkannten Annahme, daß einem krystallisierten echten Hydrat bestimmter Zusammensetzung bei bestimmtem Dampfgehalt der Gasphase auch eine bestimmte Zersetzungstemperatur zukommen mußte, hielt van Bemmelen auch das Vorhandensein echter Hydrate in den Gelen für zweifelhaft.

Von Beobachtungen derselben Art ausgehend, kommen Willstätter und Kraut zu einer abweichenden Anschauung. Willstätter und Kraut führen die Temperaturerniedrigung der Wasserabgabe bei den Hydraten der Gele auf den Einfluß der Teilchengröße und der mit der Verkleinerung der Teilchen verbundenen Vergrößerung der Gesamtoberfläche, bzw. auf das Verhältnis Oberfläche : Masse der Teilchen zurück. Durch diese Auffassung wird der Einwand van Bemmelen's gegen das Vorhandensein echter Hydrate beseitigt, aber auch andererseits plausibel gemacht, daß gegenüber der Zer-

¹⁾ B. 56—58 [1923—1925].

²⁾ vergl. die übereinstimmende Ansicht in meiner Kolloidchemie, III. und IV. Aufl., S. 258.

³⁾ vergl. die sehr lesenswerten Äußerungen van Bemmelen's gegenüber Spring über die Hydrate des Kupferoxyds, Z. a. Ch. 5, 446 [1893], und Gesammelte Abhandlungen, Dresden 1910, S. 176.

setzung der makroskopischen Krystalle bei den Gelen eine beträchtliche Erniedrigung der Zersetzungstemperatur besteht (bis 100° und darüber).

Des weiteren werden von Willstätter und Kraut gebräuchliche Methoden der Auffindung von Hydraten als für Gele ungeeignet abgelehnt, während die Bestimmung mit einer t/x -Kurve als die geeignete befunden wird. Durch Feststellung einer über ein größeres Temperaturintervall beständigen Zusammensetzung des getrockneten Gelerückstandes soll der Beweis eines chemischen Hydrates erbracht werden können⁴⁾.

Gegen die Allgemeingültigkeit einer solchen Auffassung möchte ich hier im Interesse der anorganischen Chemie doch meine Bedenken äußern. Es gibt nämlich viele Oxyde der Elemente, welche, im Gegensatz zu denjenigen der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle, des Phosphorpenoxyds usw., das Bestreben haben, selbst unter Wasser sich von diesem zu trennen und sich in freiem Zustande abzuscheiden (CO_2 , As_2O_3 , GeO_2 , Cu_2O , Ag_2O , RuO_4 , OsO_4 usw.).

Nehmen wir vom Siliciumdioxid das gleiche an, so wird es doch zum mindesten wahrscheinlich, daß dem Sol und Gel der Kieselsäure Siliciumdioxid beigemischt sein könnte⁵⁾. Gibt man diese Möglichkeit zu, dann wird es höchst wahrscheinlich, daß allerlei chemische Verbindungen vorgetäuscht werden können.

Trocknen wir z. B. ein kolloides Gemenge⁶⁾ aus äquimolaren Mengen von SiO_2 und H_2SiO_3 , so wird die Anwendung der Acetontrocknungsmethode von Willstätter und Kraut — die Möglichkeit einer vollständigen Entfernung des anhaftenden Gelwassers zugegeben⁷⁾ — zur Annahme einer Dikieselsäure von der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2$ führen, für die man leicht eine Konstitutionsformel (z. B. nach dem Grothschen Schema⁸⁾) finden könnte.

Daß die Tendenz zur Bildung von Anhydrid bei der Kieselsäure eine sehr ausgeprägte ist, ergibt sich nicht nur aus dem massenhaften Vorkommen von Quarz in der Natur und dem Fehlen wohlcharakterisierter, einfacher kristallisierter Hydrate derselben⁹⁾, sondern auch aus vielen anderen Beobachtungen. So erhielt man beim Erhitzen im geschlossenen Rohr unter Druck aus Hydrosol und Hydrogel der Kieselsäure zwar Krystalle von Quarz und Tridymit, aber kein Hydrat, so führt die Trocknung über konz. Schwefelsäure bei 15° zu sehr wasserarmen Hydrogelen¹⁰⁾ (Xerogelen nach Freundlich), ferner die Grahamsche Analyse eines aus gallertigem Hydrogel gewonnenen Alkogels zu 0.066 Mol H_2O auf 1 Mol SiO_2 ¹¹⁾, die eines Acetogels zu 0.25 Mol

⁴⁾ Willstätter, Kraut und Fremery, VI. Mitteilung, B. 57, 1499 [1924].

⁵⁾ ebenso der kristalloiden Lösung, falls dieselbe wie die Kohlensäure Wasser اسپaltet.

⁶⁾ Über die Bedeutung der kolloiden Gemenge für die Beurteilung der Hydrogele siehe A. 301, 361—387.

⁷⁾ Auch dagegen lassen sich Bedenken äußern, auf die ich bei anderer Gelegenheit zurückkommen werde.

⁸⁾ vergl. Abeggs Handbuch, III, 2, S. 341.

⁹⁾ während kristallisierte Hydrate der Silicate in reichlicher Menge vorhanden sind.

¹⁰⁾ Gehalt schwankend zwischen 0.1 und 0.3 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2 je nach Alter und Vorbehandlung; vergl. die Kurven von van Bemmelen, die mit den unsrigen weitgehend übereinstimmen, van Bemmelen, Gesammelte Abhandlungen, 196ff., und Z. a. Ch. 13, 233—356 [1897]; ferner Z. a. Ch. 75, 193 [1912]; Ph. Ch. 88, 195 [1914].

¹¹⁾ Graham, Ostwalds Klassiker, Nr. 179, S. 74 und 167, Anm. 89.

Wasser auf 1 Mol SiO_2 (van Bemmelen). Dabei tritt der Ersatz des Gelwassers durch Alkohol, Essigsäure, Schwefelsäure usw. ohne merkliche Volumänderung ein¹²⁾.

Schließlich eine kolloidchemische Bemerkung. Bekanntlich kommen als dampfdruck-erniedrigende Faktoren in Betracht¹³⁾: außer der chemischen Bindung noch Lösung, Adsorption und Einschluß einer flüchtigen Verbindung in sehr feinen Hohlräumen. Sind die Hohlräume sehr eng, so kann ihr Einfluß sich dahin geltend machen, daß das Wasser und andere Flüssigkeiten im trockenen Luftstrom erst bei höherer Temperatur entweichen als aus weiteren Gefäßen.

Umgekehrt geht aus den Ausführungen von Willstätter und Kraut¹⁴⁾ hervor, daß der Dampfdruck eines Hydrats infolge seiner Feinteiligkeit stark erhöht werden kann. Die Zersetzungstemperatur wird entsprechend erniedrigt (z. B. für $\text{Al}(\text{OH})_3$ von 160° auf $34^{0/15}$), und so kann es kommen, daß wir bei feinteiligen Hydrogelen in ein Gebiet der Temperaturen kommen, wo beide Einflüsse an der Änderung des Wasserdampfdruckes beteiligt sind.

Nehmen wir an, daß das Hydrogel eines Anhydrids äußerst feine Poren von gleichem Durchmesser neben größeren verschiedener Durchmesser enthält, so würde die Trocknung ein ganz ähnliches Bild zeigen können, wie es in Kurve 1, Fig. 2, S. 62 der III. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele¹⁵⁾ dargestellt ist¹⁷⁾. Es sei nachdrücklich darauf hingewiesen, daß alle Verhältnisse, welche zu derartigen Kurven führen können, bei der Deutung wohl in Betracht gezogen werden müssen.

Hier wird immer die Hinzuziehung anderer Methoden nötig sein, um die richtige Beurteilung der Kurven zu ermöglichen, wie z. B. bei den Hydraten der Tonerde die Heranziehung der Debye-Scherrerschen Diagramme¹⁸⁾ durch Haber.

Ich erinnere ferner an die schematische Dampfspannungs-Isotherme van Bemmelen, deren annähernder Horizontalverlauf zwischen den Punkten O und O_1 im Verein mit anderen Erscheinungen¹⁹⁾ die Erklärung sehr nahelegt, es handle sich dort um eine Umwandlung der Orthokieselsäure in Meta-kieselsäure.

¹²⁾ Ähnliche Folgerungen wie bezüglich des beigemengten Anhydrids würden sich ergeben, falls ein Gemenge von verschiedenen Hydraten vorliegt, wie z. B. wahrscheinlich bei der Zinnsäure (siehe Anm. 6). Die Zusammensetzung der Hydrate und ihre Einheitlichkeit kann auf Grund der t/x -Kurve nicht erkannt werden, falls man Gemenge in Händen hat und den Dampfdruck von der Teilchengröße abhängig macht.

¹³⁾ Bericht über die gemeinsame Sitzung der Abt. 3, 5 und 11a der Naturforscherversammlung in Wien 1913, Verhandlungen II, 1, S. 69 (Vortrag Zsigmondy).

¹⁴⁾ Willstätter, Kraut und Fremery, VI. Mitteilung, B. 57, 1500 [1924].

¹⁵⁾ ibidem V. Mitteilung, S. 1086.

¹⁶⁾ B. 57, 58 [1924].

¹⁷⁾ Zum besseren Verständnis des Gesagten möchte ich bemerken, daß die Gele Willstätters als absetzende Suspensionen zwar sehr grobteilig gegenüber echten Kolloidlösungen anzusehen sind, diese Grobteiligkeit sich aber nur auf Sekundärteilchen (Polyone) bezieht, während die sie zusammensetzenden massiv erfüllten Primärteilchen sehr klein sein können und die Zwischenräume zwischen ihnen dann auch klein sein müssen (vergl. Zsigmondy, Kolloidchemie, V. Aufl., Kap. 17-23).

¹⁸⁾ Haber, Naturwissenschaften 13, 1007 [1925].

¹⁹⁾ Zusammensetzung in den Punkten O und O_1 und Weißwerden des Gels, vergl. Z. a. Ch. 71, 363 und 375 [1911].

Erst meine Beobachtung, daß das trockne Gel der Kieselsäure nicht nur Wasserdampf aufnimmt²⁰⁾, sondern auch sehr reichlich Benzoldampf, und die daranschließenden Arbeiten meiner Schüler Bachmann, Anderson und Patrick²¹⁾ haben mit voller Sicherheit ergeben, daß obige Annahme nicht zutrifft, sondern daß das trockne Gel der Kieselsäure von so engen Capillaren durchsetzt ist, daß es die verschiedensten Flüssigkeitsdämpfe zu kondensieren vermag, ähnlich wie die Absorptionskohlen²²⁾. Die Schätzung des Durchmesser der Hohlräume nach verschiedenen Methoden führte zu übereinstimmenden Ergebnissen.

Bezüglich der Acetontrocknung bei tiefen Temperaturen möchte ich bemerken, daß das Wasser in den Hohlräumen des Gels, wenn nicht gefriert, so doch zäher wird, was eine Entfernung durch Aceton erschweren dürfte. Dazu kommt die Möglichkeit, daß die capillaren Zwischenräume in mikroskopischen Sekundärteilchen so fein werden können, daß sie selbst dem Aceton gegenüber als semipermeable Membran wirken könnten²³⁾, was natürlich ein Reinwaschen der „Gelwände“ unmöglich machen würde.

In Anbetracht der Wichtigkeit der hier berührten Punkte möchte ich das Eingehen auf andere, insbesondere auf persönliche Bemerkungen unterdrücken und mit einem Vergleich zwischen den Methoden van Bemmelen und Willstätters schließen.

van Bemmelen hat durch sorgfältige Untersuchungen die Gleichgewichte zwischen dem Dampfdruck der Gele und der Gasphase in zahlreichen Fällen festgestellt; er hat damit das Schicksal, welches die Gele bei langsamer Trocknung erleiden, genau festgestellt, und seine Kurven müßten nur richtig gedeutet werden; sie behalten ihren hohen Wert für die Kolloidchemie dauernd bei.

Willstätter sucht durch rasches Arbeiten die Umwandlung der Hydrate möglichst zu vermeiden und ihre Zusammensetzung nach neuen Methoden festzustellen. Auch dieses Verfahren ist für die Kenntnis der Gele wertvoll; die nähere Betrachtung der chemischen Verschiedenheiten der verschiedenen Hydrate hat bekanntlich bereits zu großen Erfolgen bei der Trennung und Anreicherung von Enzymen geführt und Gesichtspunkte zur Geltung gebracht, die wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung wohlcharakterisierter Hydrate bisher in der Kolloidchemie wenig Eingang gefunden haben.

Göttingen, Institut für Anorgan. Chemie, den 3. Februar 1926.

²⁰⁾ häufig mehr als zur Bildung eines Orthosilicats erforderlich wäre.

²¹⁾ Literatur siehe Kolloidchemie, III. und IV. Aufl., Kap. 61, 62c und 65.

²²⁾ Wie mir mitgeteilt wurde, soll W. Patrick Patente auf eine zweckmäßige Ausnutzung dieser Naturkräfte für Zwecke der Technik angemeldet haben.

²³⁾ vergl. Zsigmondy, Kolloidchemie, V. Aufl., Kap. 25.