

Anhang: Salmiak-Lösung und Magnesium.

a) Löslichkeit: 50 ccm 2-n. Salmiak-Lösung lösten 5 g Magnesium-Schnittel in ca. 2 Stdn. auf (Selbsterwärmung). Bis zum Verschwinden etwa des ersten Grammes blieb die Flüssigkeit klar. Zwei weitere Portionen von je 3 g Magnesium gingen in 5 Stdn. bzw. $\frac{1}{2}$ Tag in Lösung, während ein letzter Zusatz (3 g) nach weiteren 24 Stdn. noch 2 g Metall (in Hydroxyd eingehüllt) zurückließ. Verbraucht: 12 g Magnesium = fast 5 Atome Mg pro Mol. Salmiak.

b) Die Fällung, entstanden aus 6 g Magnesium und 100 ccm 2-n. Salmiak-Lösung, war halogen- und ammoniak-frei. 0.2066 g ihres Glührückstandes verbrauchten 10.25 ccm n-Salzsäure, also genau die für Magnesiumoxyd berechnete Menge.

c) Der freiwerdende Wasserstoff ist mit dem Magnesium äquivalent. Beispiel: 0.0407 g Magnesium entwickelten 37.9 ccm H_2 . Ber. 37.5 ccm (0° , 760 mm).

146. C. Paal und Leonardo di Pol: Über kolloides Wismuthydroxyd.

[Aus d. Laborat. für Angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 18. März 1926.)

Kolloides Wismuthydroxyd wurde von Biltz¹⁾ durch hydrolytische Spaltung einer verdünnten, wäßrigen Wismutnitrat-Lösung erhalten, die er einer länger dauernden Dialyse gegen Wasser unterwarf. Das so gewonnene, verdünnte Hydrosol (0.23 % $Bi(OH)_3$) enthielt nur mehr Spuren von basischem Nitrat.

Schon zwei Jahre vorher wurde nach dem Verfahren des einen von uns durch Umsetzung eines Gemisches von in Glycerin gelöstem Wismutnitrat und einer wäßrigen Lösung von Natrium-protalbinat und -lysalbinat mit Natronlauge Wismuthydroxyd-Hydrosol dargestellt, das sich, nachdem es durch Dialyse gereinigt worden war, in feste, kolloidlösliche Form überführen ließ²⁾. In diesem „Bismon“ benannten Produkt liegt jedoch nicht mehr das ursprünglich als Hydrosol vorhandene Wismuthydroxyd, $Bi(OH)_3$, vor, das in trockenem Zustande unbeständig ist, sondern das stabilere Wismutmetahydroxyd, $BiO.OH$, das auch beim Wiederdösen in Wasser als Wismutmetahydroxyd-Hydrosol erhalten bleibt. Eine Regeneration zum Trihydroxyd-Hydrosol dürfte jedenfalls nur sehr langsam und unvollständig vor sich gehen.

Da bei der technischen Darstellung des „Bismons“ das Gemisch von protalbinsaurem und lysalbinsaurem Natrium, wie es bei der alkalischen Hydrolyse des Ei-Albumins unmittelbar entsteht, Verwendung als Schutzkolloid fand, so haben wir, um die Schutzwirkung der beiden Salze, jedes für sich, kennen zu lernen, die Darstellung der Wismuthydroxyd-Hydrosole in Anwesenheit von protalbinsaurem Natrium einerseits, von lysalbinsaurem Natrium andererseits, ausgeführt und die so erhaltenen, stabilisierten Hydrosole ebenfalls in feste, haltbare, kolloidlösliche Form gebracht. Diese Präparate dienten uns neben dem technischen Bismon als Ausgangsmaterialien zur Darstellung haltbarer Hydrosole des elementaren Wismuts (siehe die auf S. 877 folgende Abhandlung).

Die obere Grenze der Schutzwirkung des protalbinsauren und lysalbinsauren Natriums auf das kolloide Wismutmetahydroxyd liegt bei einem

¹⁾ B. 35, 4434 [1902].

²⁾ Chem. Fabrik Kalle & Co., D. R. P. 164636 vom 6. Dezember 1900.

ungefähr 20% Wismut entsprechenden Gehalt an Metahydroxyd. Werden die Natriumsalze der beiden Schutzkolloid-Säuren vor der Zugabe des Wismutnitrats einige Zeit mit Natronlauge erwärmt, so gelingt es, wie beim kolloiden Kupferhydroxyd³⁾, zwar noch höherprozentige Wismuthydroxyd-Hydrosol darzustellen, die als solche sehr beständig sind, aber die in feste Form gebrachten Produkte gehen dann mehr oder minder vollständig in die irreversiblen Gele über.

Beschreibung der Versuche.

Kolloides Wismutmetahydroxyd mit Natrium-protalbinat und -lysalbinat als Schutzkolloide. Bismon.

I. Das von der chemischen Fabrik Kalle & Co. freundlichst überlassene, ungefähr 15 Jahre alte Präparat bildete amorphe, körnige, leicht zerreibliche Massen von gelbbraunlicher Farbe. Trotz ihres Alters wurde die Substanz von kaltem Wasser langsam, von warmem Wasser rasch wieder zum Hydrosol gelöst. Zusatz einer Spur Alkali beschleunigt den Lösungsvorgang. Das so erhaltene Hydrosol enthält eine minimale Menge eines flockigen Rückstandes, von dem es durch Zentrifugieren getrennt und so als im durchfallenden Licht gelbe, im auffallenden Licht orange-gelbe Flüssigkeit mit schwach grünlicher Opaleszenz erhalten wurde. Das Hydrosol ist kochbeständig und konnte durch Eindunsten wieder in feste, kolloidlösliche, beständige Form mit den ursprünglichen Eigenschaften gebracht werden.

Die Bestimmung des Wismuts und Natriums im Bismon und den anderen nachfolgend zu beschreibenden Präparaten geschah durch vorsichtiges Verkohlen und Auslaugen des kohligten Rückstandes mit Wasser. Aus dem wäßrigen Filtrat wurde das Natrium als Sulfat zur Wägung gebracht. Dem verkohlten Rückstande wurde das Wismut durch Salpetersäure entzogen, mit Ammoniumcarbonat gefällt und das basische Wismutcarbonat in bekannter Weise in Wismutoxyd übergeführt. Zur Kontrolle, ob etwa bei der Verkohlungs Verlust an Wismut durch Verflüchtigung stattgefunden habe, wurde bei zwei anderen Proben (II u. III) die Zerstörung der Schutzkolloide nach Carius vorgenommen und das Wismut ebenfalls als Carbonat gefällt. Die Analysen ergaben übereinstimmende Werte.

I. 0.1312 g Sbst.: 0.0294 g Bi_2O_3 , 0.0086 g Na_2SO_4 . — II. 0.1633 g Sbst.: 0.0362 g Bi_2O_3 . — III. 0.1512 g Sbst.: 0.0327 g Bi_2O_3 .

Gef. I. Bi 20.09 = 23.28 BiO.OH , Na 2.12, II. Bi 19.87 = 23.03 BiO.OH ,
III. Bi 19.98 = 23.15 BiO.OH .

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der folgenden Adhäsionsverbindungen von kolloidem Wismuthydroxyd bzw. -metahydroxyd mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium diente umkrystallisiertes Wismutnitrat, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, dessen Reinheit durch eine Wismutbestimmung festgestellt worden war. Das Salz wurde in überschüssigem Glycerin gelöst, mit etwas Wasser verdünnt und die Lösung in die natronalkalische Lösung des Schutzkolloids unter Schütteln anteilsweise gegeben. Zur Entfernung des Glycerins und der Elektrolyte wurde das Hydrosol so lange gegen Wasser dialysiert, bis diese im Außenwasser nicht mehr nachweisbar waren.

Bei zwei Vorversuchen, der eine unter Verwendung von protalbinsaurem, der andere mit lysalbinsaurem Natrium ausgeführt, wurden vor der Umsetzung mit der Wismutnitrat-Glycerin-Lösung die Lösungen der Schutzkolloide mit der überschüssigen

³⁾ Kolloid-Zeitschr. 30, 2 [1922].

Natronlauge einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und zu den abgekühlten Flüssigkeiten die einem Gehalt von 30 % Bi entsprechenden Mengen der Wismutnitrat-Lösung unter Schütteln zugefügt; dann wurden die so erhaltenen Wismuthydroxyd-Hydrosol zwecks Reinigung gegen Wasser dialysiert. In beiden Versuchen schied sich während der Dialyse ein in Alkali unlösliches Gel ab, das aus Wismutmetahydroxyd mit etwas adsorbiertem Schutzkolloid bestand.

Die davon getrennten, gereinigten Hydrosole zeigten im durchfallenden Licht rötlich-gelbe Farbe, im auffallenden Licht waren sie undurchsichtig gelb mit schwacher Opaleszenz. Vorsichtig zur Trockne gebracht, resultierten bei beiden Versuchen gelbe, spröde Lamellen und Krusten.

Das Präparat mit protalbinsaurem Natrium war in kaltem und heißem Wasser fast unlöslich. Auch nach Zusatz von ein paar Tropfen verd. Natronlauge war es nur mehr teilweise kolloidlöslich.

Die Bestimmungen des Wismuts und Natriums geschahen durch vorsichtige Verkohlung und Veraschung (I) und durch Oxydation der organischen Komponente mit Salpetersäure im Einschlußrohr (II).

I. 0.1414 g Sbst.: 0.0382 g Bi_2O_3 , 0.0169 g Na_2SO_4 . — II. 0.1235 g Sbst.: 0.0335 g Bi_2O_3 .

Gef. I. Bi 24.22 = 28.07 BiO.OH , Na 3.98, II. Bi 24.32 = 28.17 BiO.OH .

Das kolloide Wismutmetahydroxyd mit lysalbinsaurem Natrium war in Wasser nur zum Teil kolloidlöslich, auch nach Zugabe von etwas Alkali war es nicht mehr vollständig zum Hydrosol löslich.

0.116 g Sbst.: 0.027 g Bi_2O_3 , 0.0139 g Na_2SO_4 .

Gef. Bi 20.87 = 24.18 BiO.OH , Na 3.88.

Die schon bei anderen anorganischen Kolloiden beobachtete stärkere Schutzwirkung des protalbinsauren Natriums im Vergleich zu der des Lysalbinats zeigt sich, wie die vorstehenden Vorversuche lehren, auch gegenüber dem Wismuthydroxyd. Die Vorbehandlung der beiden Schutzkolloide mit Natronlauge in der Wärme, die, wie der eine von uns und H. Steyer gefunden haben, die Darstellung hochprozentiger, auch in fester Form haltbarer, kolloidlöslicher Präparate von Kupferhydroxyd begünstigt (l. c.), ist, wie aus obigen Versuchen hervorgeht, für die Darstellung von kolloidem Wismutmetahydroxyd nicht verwendbar, weil die in feste Form gebrachten Präparate rasch irreversibel werden.

Wir haben daher bei den folgenden Versuchen von dieser Vorbehandlung der beiden Schutzkolloide mit Natronlauge in der Wärme abgesehen und die alkalischen Lösungen der Schutzkolloide in der Kälte bis zum Eintritt einer bleibenden Trübung mit der Wismutnitrat-Lösung versetzt.

Kolloides Wismutmetahydroxyd mit protalbinsaurem Natrium.

II. 4 g reines Wismutnitrat wurden in kleinen Anteilen in 25 ccm Glycerin gelöst und die Flüssigkeit mit Wasser auf 50 ccm verdünnt, so daß 1 ccm 0.03438 g Bi enthielt.

Zur Darstellung des Hydrosols wurden 2 g protalbinsaures Natrium in 50 ccm Wasser gelöst, 12 ccm *n*-Natronlauge und hierauf unter Schütteln die Wismutlösung bis zur Entstehung einer bleibenden Trübung zugegeben, wozu 20.2 ccm erforderlich waren. Das so erhaltene Wismuthydroxyd-Hydrosol wurde so lange gegen Wasser dialysiert, bis im Diffusat Nitrat-Ion und Glycerin nicht mehr nachweisbar waren. Während der Dialyse hatte sich die geringe Trübung noch vermehrt und in Gestalt feiner, weißer Flocken

abgesetzt, die durch Zentrifugieren vom Hydrosol getrennt wurden und im wesentlichen aus Wismuthydroxyd neben wenig adsorbiertem Schutzkolloid bestanden. Das Hydrosol war im durchfallenden und reflektierten Licht von gelber Farbe und zeigte schwache Opaleszenz.

Da bei der mehrtägigen Dialyse gegen Wasser das Schutzkolloid infolge von Hydrolyse an Natrium verarmt, so haben wir vor der Überführung in feste Form dem Hydrosol eine 2% Na entsprechende Menge *n*-Natronlauge (1.75 ccm) zugegeben und die Flüssigkeit zuerst im Vakuum bei 50° eingeeengt und schließlich im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure zur Trockne gebracht.

Das Präparat bildete gelbe, schwachglänzende, spröde Krusten, die sich in kaltem Wasser leicht und vollständig wieder zum Hydrosol lösten. Ausbeute 2.89 g.

0.1299 g Sbst.: 0.0266 g Bi_2O_3 , 0.0113 g Na_2SO_4 .
Gef. Bi 18.36 = 21.27 $\text{BiO}\cdot\text{OH}$, Na 2.82.

Kolloides Wismutmetahydroxyd mit lysalbinsaurem Natrium.

III. 2 g lysalbinsaures Natrium, in 50 ccm Wasser gelöst, wurden mit 12 ccm *n*-Natronlauge versetzt und bis zum Eintritt einer dauernden Trübung mit der Glycerin-Wismutnitrat-Lösung versetzt, wozu 17.7 ccm verbraucht wurden. Die Reinigung geschah wie angegeben durch Dialyse gegen Wasser. Das Hydrosol, von dem während der Dialyse ausgeschiedenen, flockigen, in Alkali unlöslichen Sediment getrennt, wurde mit 3 ccm *n*-Natronlauge versetzt und in der oben angegebenen Art in feste Form übergeführt.

Das Präparat stellte gelbe, glänzende, amorphe, leicht zerreibliche Lamellen und Körner dar, die sich in Wasser leicht und vollständig mit den schon angegebenen Eigenschaften zum Hydrosol lösten. Ausbeute 2.547 g.

0.1156 g Sbst.: 0.0246 g Bi_2O_3 , 0.0141 g Na_2SO_4 .
Gef. Bi 19.08 = 22.11 $\text{BiO}\cdot\text{OH}$, Na 3.95.

147. O. Paal und Leonardo di Pol: Über kolloides Wismut.

[Aus d. Laborat. für Angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 18. März 1926.)

Das Hydrosol und Hydrogel des elementaren Wismuts sind im Laufe der Zeit von verschiedenen Forschern dargestellt worden. Ersteres erhielten R. Schneider¹⁾, Vanino und Treubert²⁾ und Lottermooser³⁾ durch Reduktion verdünnter Wismutsalz-Lösungen mit Zinnchlorür bzw. Alkalistannit. J. Meyer⁴⁾ verwendete als Reduktionsmittel Natriumhydro-sulfid, A. Gutbier⁵⁾ unterphosphorige Säure.

Regelmäßig wird das Auftreten von Wismuthydrosol beim Nachweis von Traubenzucker in Diabetiker-Harnen beim Erhitzen derselben mit dem Almén-Nylanderschen Reagens⁶⁾, einer natronalkalischen Bismutyl-tartrat-Lösung, beobachtet. Die Harn-Kolloide wirken dabei schützend auf das Wismut-Hydrosol, und es lassen sich so, wenn man vorher die Harn-

¹⁾ J. pr. [2] 58, 526 [1898], 60, 524 [1899].

²⁾ B. 31, 1113, 2267 [1898], 32, 1072 [1899]. ³⁾ J. pr. [2] 59, 489 [1899].

⁴⁾ Z. a. Ch. 34, 43 [1903]. ⁵⁾ Z. Ang. 44, 225 [1905]. ⁶⁾ H. 8, 175 [1883].