

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° eingengt 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-sulfit, 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].

Phosphate ausfällt, im Filtrat durch das Reagens recht beständige Wismut-Hydrossole erhalten. Diese allgemein verwendete, wichtige Reaktion gründet sich auf die schon vor mehr als 70 Jahren von Böttger⁷⁾ untersuchte Einwirkung von alkalischer Traubenzucker-Lösung auf Wismutoxyd, das dadurch zu elementarem Wismut reduziert wird.

Auch unter Anwendung der elektrischen Dispersionsmethoden wurde elementares Wismut von Ehrenhaft⁸⁾ als Hydrosol, von Svedberg⁹⁾ als Butylalkosol und von Burton¹⁰⁾ als Methylalkosol dargestellt. Auf rein mechanischem Wege durch Schütteln von zerkleinertem Wismutmetall in wäßriger Suspension gelangte Gurwitsch¹¹⁾ in neuerer Zeit ebenfalls zum Hydrosol.

Die so auf verschiedenen Wegen gewonnenen Wismut-Sole waren, dem unedlen Charakter des Metalls entsprechend, an der Luft leicht reoxydierbar und neigten auch, obwohl sie nur in großer Verdünnung erhalten worden waren, mehr oder minder leicht zur Gel-Bildung und Ausflockung. Nur das Wismut-Butylalkosol ist nach den Angaben von Svedberg (l. c.), vor Luft geschützt, unbegrenzt haltbar.

In neuester Zeit wurde die von J. Meyer (l. c.) gemachte Beobachtung, daß wäßrige Lösungen von Bismutylkaliumtartrat durch Natriumhydrosulfid zu rasch ausflockendem Wismut-Hydrosol reduziert werden, von A. Gutbier und Theo Kanter¹²⁾ weiter verfolgt. Die beiden Forscher untersuchten die Schutzwirkung einiger organischer Kolloide auf das mittels des vorgenannten Reduktionsverfahrens entstehende Hydrosol und fanden im Gummi arabicum ein geeignetes Schutzkolloid, unter dessen Verwendung die Überführung der so geschützten Wismut-Hydrosole in feste, kolloidlösliche Präparate mit 18 und 36% Bi gelang. Diese Produkte enthielten jedoch, wie schon O. Brunck¹³⁾ für das mittels Natriumhydrosulfids dargestellte Wismut nachgewiesen hatte, stets etwas Schwefel, der nach A. Gutbier (l. c.) zum kleineren Teil als Sulfid, zum größeren Teil als kolloider Schwefel in den nach diesem Verfahren erhaltenen Wismut-Hydrosolen vorhanden ist.

Bei unseren nachfolgend zu beschreibenden Versuchen, die schon im Sommer 1923 abgeschlossen waren¹⁴⁾, gingen wir von den in der voranstehenden Mitteilung angegebenen Präparaten von kolloidem Wismutmetahydroxyd aus. Wir begannen mit der Prüfung der verschiedenen Reduktionsmittel auf ihr Verhalten gegen das vorgenannte Hydrosol und ihre Eignung zur Gewinnung möglichst haltbarer, in feste Form überführbarer Wismut-Hydrosole. Hydrazin, Hydroxylamin und Natriumhypophosphit erwiesen sich in der Kälte und in der Wärme als wirkungslos. Freie unterphosphorige Säure ergab ein rasch sich reoxydierendes Wismut-Hydrosol, das bald in das irreversible Gel überging.

Zinnchlorür, zur alkalischen Lösung des Wismutmetahydroxyd-Hydrosols gegeben, bewirkte Reduktion, und es fiel die Adhäsions-Verbindung des kolloiden Wismuts mit den freien Schutzkolloid-Säuren aus, die, ab-

⁷⁾ J. 1857, 609. ⁸⁾ Anzeiger d. Wiener Akademie 39, 241 [1902].

⁹⁾ B. 38, 3616 [1905], 39, 1705 [1906]. ¹⁰⁾ Phil. Mag. [6] 11, 425 [1906].

¹¹⁾ Kolloid-Zeitschr. 33, 321 [1923]. ¹²⁾ Z. a. Ch. 146, 166 [1925].

¹³⁾ A. 336, 288 [1904].

¹⁴⁾ L. di Pol: Über kolloides Wismut und einige seiner Verbindungen; ungedruckte Dissertation, Leipzig 1923.

filtriert, sich in alkali-haltigem Wasser wieder zum Wismut-Hydrosol löste, aber stets kleine Mengen von adsorbiertem Zinnsäure-Hydrosol enthielt. Alkalische Traubenzucker-Lösung reduzierte in der Wärme glatt zum Metall-Hydrosol, das sich auch ohne Schwierigkeit in feste, kolloidlösliche Form überführen ließ. Da jedoch durch die Einwirkung des Alkalis auf Dextrose auch dunkelgefärbte, amorphe Zersetzungsprodukte entstehen, von denen das Hydrosol nicht ganz befreit werden konnte, so haben wir dieses Verfahren nicht weiter verfolgt. Von der Anwendung von Natriumhydrosulfid sahen wir mit Rücksicht auf die schon von Brunck (l. c.) festgestellte Tatsache ab, daß die so gewonnenen Metalle stets schwefel-haltig waren.

Schließlich fanden wir in einer alkalischen Formaldehyd-Lösung ein geeignetes Reduktionsmittel, mit dem sich unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen beständige, in feste, kolloidlösliche Form überführbare Wismut-Hydrosole darstellen ließen.

Die noch überschüssigen Formaldehyd enthaltenden Wismut-Hydrosole sind recht beständig gegen den Luft-Sauerstoff. Die Trennung der so erhaltenen Hydrosole von Aldehyd und Alkali auf dem üblichen Wege der Dialyse gegen Wasser an der Luft erwies sich nicht als ausführbar, weil mit der allmählichen Entfernung des Aldehyds die Oxydierbarkeit der hochdispersen Wismut-Sole zunimmt. Wir haben daher zwecks Reinigung durch Fällen mit Essigsäure die Adhäsions-Verbindungen des kolloiden Wismuts mit den freien Schutzkolloid-Säuren dargestellt, die durch Zentrifugieren isoliert und im Vakuum getrocknet wurden. In festem Zustande sind diese Präparate viel beständiger gegen Luft-Sauerstoff als in kolloider Lösung. Sie lösen sich, frisch gefällt, in alkali-haltigem Wasser wieder vollständig zu den ursprünglichen Hydrosolen, die durch Eindunsten unter Luftabschluß in die festen, in Wasser löslichen Adhäsionsverbindungen des kolloiden Wismuts mit den Natriumsalzen der Schutzkolloidsäuren übergehen. Diese behalten auch nach langer Aufbewahrung ihre Kolloidlöslichkeit, während die vorerwähnten Adhäsionsverbindungen des Wismuts mit den freien Schutzkolloidsäuren verhältnismäßig rasch in trockenem Zustand in irreversible Gele übergehen, im Gegensatz zu den nach dem Verfahren des einen von uns dargestellten analogen Adhäsionsverbindungen des kolloiden Goldes, Silbers, Quecksilbers, Kupfers, der Metalle der Platingruppe und der kolloiden Gold-, Silber- und Kupfer-Amalgame, die gerade in dieser Form sich durch besondere, oft dezennienlange Haltbarkeit kennzeichnen.

Durch die vorstehend angegebene Überführung der Wismut-Hydrosole in ihre Adhäsionsverbindungen mit den freien Schutzkolloidsäuren findet stets eine Anreicherung der Präparate an kolloidem Wismut statt, weil bei der Fällung ein Teil des organischen Schutzkolloides in Lösung bleibt, während die anorganische Komponente quantitativ ausfällt.

Die gewonnenen Wismut-Hydrosole zeigen im durchfallenden Licht dunkelbraune Farbe, im reflektierten Licht sind sie undurchsichtig schwarz mit schwach bläulicher Fluoreszenz. Sie sind kochbeständig; gegen Elektrolyte verhalten sie sich wie die analog dargestellten Hydrosole anderer Metalle und oxydieren sich beim Stehen an der Luft unter allmählicher Entfärbung zum Wismuthydroxyd-Hydrosol, während sie, vor Sauerstoff-Zutritt geschützt, auch nach mehrmonatiger Aufbewahrung sich unverändert halten.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterialien zur Darstellung der Hydrosole des elementaren Wismuts dienten das in der voranstehenden Mitteilung beschriebene „Bismon“ mit 23.18% Wismutmetahydroxyd, das ebenfalls dort angeführte Präparat II mit 21.27% BiO.OH , das protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid enthielt, und das mit lysalbinsaurem Natrium geschützte Präparat III mit 22.11% BiO.OH . Eine nähere Beschreibung der Versuche zur Darstellung von mehr oder minder beständigen Wismut-Hydrosolen, bei denen Zinnchlorür, unterphosphorige Säure und alkalische Traubenzucker-Lösung als Reduktionsmittel dienten, soll der Raumersparnis halber in Wegfall kommen, und es sollen nur einige Versuche angeführt werden, bei denen Formaldehyd als Reduktionsmittel zur Verwendung kam.

Vorversuche hatten ergeben, daß die Reduktion am glattesten verläuft, wenn man eine Mischung gleicher Volumteile von zweifach normaler Natronlauge und 30-proz. Formaldehyd-Lösung in erheblichem Überschuß auf die Metawismuthydroxyd-Hydrosole in der Wärme einwirken läßt.

Kolloides Wismut.

a) Aus „Bismon“.

I. Versuch: 1.001 g Bismon = 0.2 g Bi wurden in 25 ccm Wasser gelöst, mit je 25 Tropfen 8-proz. Natronlauge und frischbereitetem 30-proz. Formaldehyd versetzt und die in einem Kölbchen befindliche Mischung auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln unter Rückfluß langsam erhitzt. Bei 60–65° machte sich die beginnende Reduktion durch Braunfärbung bemerkbar, die immer dunkler wird. Während der ersten Stunde wurde die Temperatur auf 70–80° gesteigert und im Verlauf der zweiten Stunde bis 90°. Das nun im auffallenden Licht undurchsichtig schwarze, bläulich schimmernde Wismut-Hydrosol wurde dann unter Einleiten von Kohlendioxyd rasch abgekühlt und durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure die Adhäsionsverbindung des kolloiden Wismuts mit den freien Schutzkolloidsäuren in voluminösen, schwarzbraunen Flocken abgeschieden, die, von überschüssigem Formaldehyd befreit, gegen Luft-Sauerstoff sehr empfindlich sind. Die Fällung wurde durch Zentrifugieren von der gelben Flüssigkeit getrennt, auf der Zentrifuge mit wenig, schwach essigsäurehaltigem Wasser, das ein paar Tropfen Formaldehyd-Lösung enthielt, ausgewaschen und dann verlustlos in einen Vakuum-Exsiccator gebracht, der vorher evakuiert und dann mit Kohlendioxyd gefüllt worden war. Nach raschem Einführen der Substanz wurde der mit Schwefelsäure besetzte Exsiccator evakuiert und so die Substanz bei möglichstem Ausschluß des Luft-Sauerstoffs getrocknet¹⁵⁾. Sie bildete eine amorphe, spröde Masse von graphit-artigem Aussehen, die ziemlich oxydations-beständig ist. Während das frisch gefällte Kolloid sich leicht und vollständig in wenig verdünnter Natronlauge in der Kälte zum Hydrosol löst, geht es in trockenem Zustande verhältnismäßig rasch in das irreversible Gel über.

Schon nach kurzer Zeit ist das Produkt in verd. Ammoniak, Natronlauge und Hydrazin nur mehr zum Teil kolloidlöslich. Ausbeute 0.6241 g.

¹⁵⁾ Der Kürze halber wird dieser Vorgang bei der Beschreibung der folgenden Versuche als „Kohlendioxyd-Vakuum“ bezeichnet.

Die Bestimmung des Wismuts erfolgte nach Zerstörung der organischen Substanz mit Salpetersäure im Einschlußrohr durch Fällung als basisches Carbonat und Wägung als Oxyd.

0.1192 g Sbst.: 0.0419 g Bi_2O_3 . — Gef. Bi 31.51.

Aus der Analyse berechnet sich der Wismut-Gehalt des Präparates zu 0.1958 g. Das Ausgangsmaterial enthielt 0.2 g. Es war somit durch die Fällung des Hydrosols das Metall fast quantitativ abgeschieden worden, während von dem Gemisch der beiden Schutzkolloidsäuren ein Teil in Lösung geblieben und dadurch im Niederschlag eine Anreicherung des Wismut-Gehalts um über 10% erzielt worden war.

II. 0.5005 g Bismon (= 0.1 g Bi) wurden in der vorstehend angegebenen Art zum Wismut-Hydrosol reduziert. Da der I. Versuch ergeben hatte, daß die Adhäsionsverbindung des kolloiden Wismuts mit den freien Schutzkolloidsäuren in trockenem Zustande schon in wenigen Tagen größtenteils in das irreversible Gel übergeht, so haben wir die durch Essigsäure gefällte Adhäsionsverbindung durch Zusatz von Natronlauge in die Adhäsionsverbindung des kolloiden Wismuts mit den Natriumsalzen der Schutzkolloidsäuren zurückverwandelt. Zu diesem Zwecke wurde nach beendigter Reduktion das Wismut-Hydrosol im Kohlendioxyd-Strom rasch abgekühlt, durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure die Adhäsionsverbindung mit freier Protalbin- und Lysalbinsäure ausgefällt, der Niederschlag in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre abfiltriert und ausgewaschen. Die möglichst verlustlos vom Filter getrennte Fällung, in wenig Wasser suspendiert, wurde durch Zusatz von wenig Natronlauge wieder zum Hydrosol gelöst und dieses in „Kohlendioxyd-Vakuum“ zur Trockne gebracht.

Das Präparat bildete tiefschwarze, glänzende, spröde Lamellen, die sich leicht und vollständig in Wasser wieder zum Hydrosol lösten. Im Gegensatz zur Adhäsionsverbindung des Wismuts mit den freien Schutzkolloidsäuren, die bald in das irreversible Gel übergeht (s. Versuch I), bewahrt das Produkt, vor Oxydation geschützt, dauernd seine Kolloidlöslichkeit in Wasser. Das Hydrosol ist kochbeständig. Läßt man es im Proberöhrchen an der Luft stehen, so verwandelt sich die im reflektierten Licht schwarze, schwach bläulich fluoreszierende Flüssigkeit, infolge von Reoxydation, von oben nach unten fortschreitend, in das im durchfallenden Licht gelbe Hydrosol des Wismuthydroxyds.

0.237 g Sbst.: 0.0708 g Bi_2O_3 , 0.0194 g Na_2SO_4 . — Gef. Bi 27.04, Na 2.65.

III. 1.001 g Bismon (= 0.2 g Bi), in 25 ccm Wasser gelöst, wurden wie bei Versuch I zum Wismut-Hydrosol reduziert. Die weitere Verarbeitung des Hydrosols und seine Überführung in kolloides Wismut mit protalbinsaurem und lysalbinsaurem Natrium geschah wie im II. Versuch angegeben, nur mit dem Unterschiede, daß die mit Essigsäure gefällte Adhäsionsverbindung des Wismuts mit den freien Schutzkolloidsäuren nicht abfiltriert, sondern wie im I. Versuch auf der Zentrifuge von der Mutterlauge getrennt und ausgewaschen, dann sofort in verd. Natronlauge gelöst und zur Trockne gebracht wurde. Das so erhaltene Produkt besaß die schon angegebenen äußeren Eigenschaften, war aber in Wasser nur zum Teil kolloidlöslich, was darauf zurückzuführen ist, daß das Gemisch der beiden Schutzkolloidsäuren infolge zu geringer Zugabe von Natronlauge nicht vollständig in die leicht kolloidlöslichen, neutralen Natriumsalze übergeführt worden

war, denn auf Zusatz von ganz wenig Natronlauge löste sich das Präparat schon in der Kälte wieder vollständig zum Hydrosol. Ausbeute: 0.6319 g.

0.1215 g Sbst.: 0.042 g Bi_2O_3 , 0.0034 g Na_2SO_4 . — Gef. Bi 30.99, Na 0.91.

In der Gesamtmenge des Präparats sind somit 0.196 g Bi vorhanden, das Ausgangsmaterial enthielt 0.2 g.

Da das in den drei vorstehenden Versuchen als Ausgangsmaterial verwendete Bismut die Adhäsionsverbindung von kolloidem Wismut-metahydroxyd mit dem Gemisch von protalbinsaurem und lysalbinsaurem Natrium darstellt (s. d. voranstehende Mitteilung), so haben wir auch Wismut-Hydrosole dargestellt, von denen das eine nur protalbinsaures Natrium, das andere lysalbinsaures Natrium als Schutzkolloid enthält.

b) Kolloides Wismut mit protalbinsaurem Natrium.

IV. 0.5 g des in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Präparats II mit 21.27 % BiO.OH (= 18.36 % Bi) wurden in 25 ccm Wasser gelöst und mit einem Gemisch von je 10 Tropfen 8-proz. Natronlauge und 30-proz. Formaldehyd in der beschriebenen Weise zu Wismut-Hydrosol reduziert, mit Essigsäure gefällt, der abzentrifugierte Niederschlag mit Natronlauge zum Hydrosol gelöst und zur Trockne gebracht.

Das in feste Form übergeführte Wismut-Hydrosol verhielt sich wie das vorstehend beschriebene Produkt. Es war infolge zu geringen Alkali-Zusatzes in Wasser nicht ganz löslich, nach Zusatz einer ganz geringen Menge verd. Natronlauge trat jedoch vollständige Lösung zum Hydrosol ein. Ausbeute 0.3449 g.

Das Wismut wurde bei diesem und dem folgenden Präparat nach Zerstörung der organischen Komponente mit Salpetersäure im Einschlußrohr als Sulfid gefällt und als Phosphat zur Wägung gebracht.

0.1596 g Sbst.: 0.0606 g BiPO_4 , 0.0042 g Na_2SO_4 . — Gef. Bi 26.07, Na 0.85.

Von 0.0918 g Wismut im Ausgangsmaterial wurden, aus der Analyse berechnet, 0.08991 g wiedergefunden.

c) Kolloides Wismut mit lysalbinsaurem Natrium.

V. 0.5 g des in der voranstehenden Mitteilung angeführten Präparats III mit 22 % BiO.OH (= 19.08 % Bi) wurden, wie im Versuch IV beschrieben, in die Adhäsionsverbindung des kolloidalen Wismuts mit freier Lysalbinsäure übergeführt und diese in Natronlauge gelöst und in feste Form gebracht.

Das Produkt, schwarze, glänzende, spröde Lamellen, löste sich, entsprechend seinem höheren Natriumgehalt, in Wasser leicht und vollständig wieder zum Hydrosol. Ausbeute 0.2451 g.

0.1305 g Sbst.: 0.0734 g BiPO_4 , 0.0054 g Na_2SO_4 . — Gef. Bi 38.61, Na 1.34.

Aus der Analyse berechnet sich ein Gehalt von 0.0946 g Bi, in guter Übereinstimmung mit der im Ausgangsmaterial vorhandenen Menge von 0.0952 g Bi.

Infolge der Kolloidlöslichkeit der freien Lysalbinsäure in Wasser bleibt bei der Überführung des ursprünglichen Wismut-Hydrosols in die Adhäsionsverbindung mit der freien Lysalbinsäure durch Fällung mit Essigsäure ein beträchtlicher Teil der Schutzkolloidsäure in Lösung, wodurch eine Anreicherung des Wismuts in der Fällung und dem daraus hergestellten kolloidlöslichen Wismut-Präparat erzielt wird, die das Zweifache des im Ausgangsmaterial enthaltenen Metalls beträgt.