

269. Fritz Ephraim: Ueber colloïdales Chlornatrium.

(Eingegangen am 30. April 1906.)

Vor kurzem zeigte Michael¹⁾, dass sich bei der Einwirkung von Chloressigester auf Natrium-Malonester oder -Acetessigester kein Natriumchlorid ausscheidet, falls die Reaction in benzolischer Lösung vorgenommen wird. Er führte diese Erscheinung auf das Entstehen eines in Benzol löslichen Additionsproductes zurück. — Im letzten Hefte dieser Berichte veröffentlichte nun Paal²⁾ eine Untersuchung, nach welcher die erwähnte Anomalie sich nicht durch Bildung eines Additionsproductes erklären soll, sondern dadurch, dass das Natriumchlorid in colloïdalem Zustande in Lösung bleibt.

Bei dem Interesse, welches dieser Gegenstand beansprucht, sei es mir gestattet zu erwähnen, dass ich bereits vor vier Jahren³⁾ eine völlig analoge Erscheinung beobachtet und beschrieben habe. Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Natriumurethan in benzolischer Suspension erhielt ich gleichfalls eine klare Lösung, deren Eigenschaften in der erwähnten Arbeit beschrieben sind.

Bern. Anorgan. Laborat. der Universität.

270. The Svedberg: Ueber die elektrische Darstellung colloïdaler Lösungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. April 1906.)

Vor einiger Zeit⁴⁾ habe ich zwei neue elektrische Methoden zur Herstellung colloïdaler Metalle mitgetheilt und auf die grosse Fruchtbarkeit derselben kurz hingewiesen. Im Nachstehenden werde ich über die wichtigsten seitdem gewonnenen Resultate berichten⁵⁾.

Der Grundgedanke meiner Methode (»zweite Methode«⁴⁾) war die Verwendung des sehr hohen Potentials des elektrischen Funkens zur Zerstäubung. In physikalischer Hinsicht unterscheidet man bei einer

¹⁾ Diese Berichte 38, 3217 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 39, 1436 [1906].

³⁾ Diese Berichte 35, 778, 781 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 38, 3616 [1905].

⁵⁾ Eine etwas ausführlichere Darlegung dieser Fragen findet man auch in deutscher Sprache im »Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi utg. af K. Svenska Vetenskapsakadem. i Stockholm (1906)«. (Berlin, Friedländer & Sohn, Karlstrasse 11.)

solchen Entladung zwei wesentlich verschiedene Formen mit verschiedenen Eigenschaften, den Glimmstrom und den Bogenstrom.

Da es mir gelang, eine Methode zu finden, die eine ausgedehnte Verwendung zur Darstellung colloidalen Lösungen in Aussicht stellte, war es von Wichtigkeit zu entscheiden, ob es bei den von mir verwendeten Funkenentladungen sich um den Glimm- oder Bogen-Strom handelte. Zu diesem Zwecke habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt. Zwischen den regulär befestigten Elektroden, die in einem Gefäße mit Lösungsmittel (Isobutylalkohol) eingetaucht waren, wurde das Funkenspiel hergestellt ohne Zuhülfenahme einer Schicht loser Metalltheilchen. Als Stromquelle diente ein Inductorium von 18 cm Schlagweite. Um einen möglichst reinen Glimmstrom zu erhalten, wurde mit vorgeschalteter Funkenstrecke gearbeitet, die während der Versuche mit Bogenstrom kurzgeschlossen wurde. Die Elektroden wurden vor und nach den Versuchen mit Alkohol und Aether sorgfältig gereinigt, im Trockenschranke und Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet und nachher gewogen. Als Beispiel seien folgende Bestimmungen erwähnt:

Stromart	Elektrodenmaterial	Gewichtsänderung der Kathode g	Gewichtsänderung der Anode g	Zerstäubungszeit Min.
Bogenstrom . . .	Zn	0.0276	0.0266	16
Glimmstrom . . .	»	0.0039	0.0048	16
Bogenstrom . . .	Al	0.0019	0.0015	16
Glimmstrom . . .	»	0.0001	0.0003	7
Bogenstrom . . .	»	0.0006	0.0006	6

Daraus geht hervor, dass unter obigen Versuchsbedingungen die zerstäubende Wirkung des Glimmstromes überaus viel kleiner ist, als die des Bogenstromes. Der Gewichtsverlust der Kathode und der Anode ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Man hat es also mit oscillirenden Entladungen zu thun. Auffallend ist weiter die sehr verschiedene »kathodische Härte« der Metalle, wie man sie z. B. bei Zink und Aluminium findet.

Obige Versuche wurden mit parallel geschalteter Capacität ausgeführt. Ohne Capacität an der Secundärleitung des Inductoriums ist die Zerstäubung viel geringer.

Stromart	Elektrodenmaterial	Gewichtsänderung der Kathode g	Gewichtsänderung der Anode g	Zerstäubungszeit Min.
Bogenstrom . . .	Zn	0.0031	0.0023	16
Glimmstrom . . .	»	0.0001	0.0003	16

Die Länge der vorgeschalteten Funkenstrecke war bei dem letzten Versuche 12 cm. Da ausserdem das Inductorium mit einem langsam arbeitenden Quecksilberunterbrecher betrieben wurde, so ist es wohl als sicher anzunehmen, dass in diesem Falle ein reiner Glimmstrom vorliegt. Obgleich die Gewichtsänderungen innerhalb der Fehlergrenzen liegen, war bei intensiver Beleuchtung der Tyndall'sche Lichtkegel sehr scharf, und bei Hinzufügen einer Säure zeigte sich lebhaft Gasentwicklung in der Lösung. Auch in diesem Falle haben wir es also thatsächlich mit einer colloidalen Lösung zu thun. Die Concentration betrug ca. 0.008 pCt. Der Glimmstrom scheint also auch in flüssigen Medien ein gewisses Zerstäubungsvermögen zu besitzen, wenn auch von einer anderen Grössenordnung als dasselbe des Bogenstromes.

Es ist nun einleuchtend, warum die Methode mit einer losen Schicht von Metalltheilchen zwischen den Elektroden sich als so praktisch erwiesen hat. Die Vorrichtung stellt ja im Betrieb ein Gebilde von einer grossen Zahl kleiner Bogenströme dar, wodurch auch bei so harten Metallen wie Aluminium eine verhältnissmässig schnelle Colloïdherstellung ermöglicht wird.

Was die speciellen Methoden zur Herstellung der colloidalen Metalllösungen betrifft, so habe ich keine wesentlichen Veränderungen für nöthig gefunden. In experimentell-technischer Hinsicht sind aber je nach den verschiedenen Zwecken (Demonstrationen oder genauere Messungen einer gewissen Eigenschaft) recht viele Gesichtspunkte bei der Construction der Apparate zu berücksichtigen, wie es z. B. besonders bei den colloidalen Alkalimetallen der Fall ist. Solche Specialapparate habe ich schon in mehreren Typen ausgearbeitet und geprüft.

In meiner früheren Mittheilung habe ich die Metallcolloïde hauptsächlich als Aethylätherosole beschrieben. Die ätherischen Lösungen sind jedoch in den meisten Fällen sehr instabil und folglich zu genaueren Untersuchungen nicht geeignet. Um ein Lösungsmittel aufzufinden, das vielleicht Sole von höherer Stabilität liefern könnte, habe ich eine grosse Reihe organischer Flüssigkeiten durchgeprüft. Daraus ergab sich, dass die Zerstäubung in den aromatischen Verbindungen im allgemeinen von merklicher Kohlenstoffabscheidung begleitet ist. In der aliphatischen Reihe lieferten die höheren Alkohole besonders gute Resultate. Bei den niederen ist man vor Alkoholatbildung nicht völlig geschützt; ausserdem sind sie wegen ihrer grossen Hygroskopicität für die fraglichen Zwecke wenig geeignet. Andererseits ist es nicht rathlich, höher als bis zu den Butylalkoholen zu gehen, denn schon bei Amylalkohol beginnt bei intensiver Zerstäubung die lästige Kohlenstoffabscheidung. Man verwendet zweckmässig

n-Propylalkohol oder den billigeren Isobutylalkohol. Auch in einigen Ketonen und Aldehyden gelingt es, stabile Lösungen zu erhalten, z. B. in reinem, wasserfreiem Aceton und in Paraldehyd.

Es giebt noch zwei andere Mittel zum Stabilisiren. Das erste besteht in dem Hinzufügen eines wenig dissociirten Elektrolyten mit grossem, positivem Ion, das zweite in einer Herabsetzung der Temperatur. So erhält man in Aether mit einigen Tropfen Monobrombenzol schöne, stabile Colloïde. Viele andere organische Substanzen wirken in gleicher Richtung, man hat nur darauf Acht zu geben, dass das positive Ion eine viel geringere Beweglichkeit haben muss, als das negative, da ja die Metalltheilchen negativ geladen sind. Die Erscheinung steht also mit der Theorie von Billitzer¹⁾ in bestem Einklang. Ein Hinzufügen von Fremdsubstanzen bewirkt jedoch in solchen Fällen, wo man genaue Messungen ausführen will, unzulässige Complicationen der Versuchsbedingungen. In derartigen Fällen verwendet man zum Erreichen der Stabilität besser Temperaturniedrigung. Ein schönes Beispiel ist die Herstellung von colloïdalem Magnesium. Es ist mir auch bei der allergrössten Reinheit der Materialien und Gefässe und gleichzeitiger Verwendung einer indifferenten Atmosphäre etc. nicht geglückt, einigermaassen concentrirte, ätherische Lösungen bei Zimmertemperatur stabil zu erhalten. Erniedrigt man die Temperatur, so liegt die Sache ganz anders. Schon bei -10° bis -20° sind die kritischen Concentrationen beträchtlich grösser, und bei -84° (feste Kohlensäure und Aceton²⁾) sind auch die tiefstgefärbten Sole stabil. Nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung beginnt sogleich das Coaguliren. Nur flüchtig gereinigter und getrockneter Aether liefert bei so tiefen Temperaturen stabile Lösungen, ja sogar wasserhaltiger (nicht allzu verdünnter) Aethylalkohol giebt fast eben so gute Resultate. Der Grund dieser ausserordentlichen Stabilität bei tiefen Temperaturen ist wohl hauptsächlich in der verminderten Reactionsfähigkeit der Verunreinigungen zu suchen und vielleicht auch in einer Schwächung der Eigenbewegung der Theilchen, wodurch ein Zusammenballen zu grösseren Conglomeraten verzögert wird.

Die Alkalimetalle.

Bei colloïdalen Lösungen der Alkalimetalle habe ich früher (loc. cit.) nur die Farben der Natrium- und Kalium-Colloïde und deren grosse Instabilität erwähnt. Ich kann jetzt etwas Näheres über die erforderlichen Versuchsbedingungen mittheilen. Als Lösungsmittel habe ich stets Aethyläther verwendet, der mit grösster Sorgfalt ge-

¹⁾ J. Billitzer, Zeitschr. für phys. Chem. 45, 307; 51, 130.

²⁾ H. Moissan, Compt. rend. 133, 767.

trocknet und gereinigt wurde. Wegen der grossen Oxydirbarkeit der Alkalimetalle muss die Colloïddarstellung in indifferenten Atmosphäre geschehen. Als solche eignet sich reiner, auf elektrolytischem Wege¹⁾ gewonnener Wasserstoff sehr gut. Ein Zerstäubungsgefäss von folgender Construction leistet gute Dienste.

Es besteht aus einem äusseren, kleinen, langhalsigen Kolben und einem darin gut passenden Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glas. Dieses ist unten zugeblasen und communicirt nur durch einige kleine Löcher mit dem Kolben. Die Elektroden (Platindrähte) sind im Inneren des Glasrohres an die Wände gedrückt und reichen von unten bis zu dem aus dem Kolben herausragenden Theil des Rohres, wo sie die Glaswand durchsetzen und darin eingeschmolzen sind. Vermittelt eines über einen Theil des Glasrohres und des Kolbenhalses geschobenen Kautschukschlauches werden Kolben und Rohr gasdicht mit einander vereinigt.

Man füllt den Kolben zuerst mit möglichst reinem Aether. Zum weiteren Schutz wird noch Natriumdraht eingepresst. Das Rohr ist alsdann einzusetzen und mit einer Schicht ($\frac{1}{2}$ —2 cm) von Metallstückchen zu beschicken. Das specifische Gewicht der Alkalimetalle ist ein derartiges, dass bei dieser Schichtdicke die günstige Entladungsform sich ausbildet. Die elektrostatischen Kräfte besorgen hier die Bewegung der Metallstückchen. Vor der Colloïdherstellung wird reiner, trockner Wasserstoff längere Zeit (30—45 Minuten) durch das Rohr eingeleitet. Vermittelt eines zwischen dem Rohr und dem Kautschukschlauch eingeschobenen Metalldrahtes stellt man einen kleinen Spalt her, um das Ausströmen der Gase zu ermöglichen. Durch ein T-Stück ist der Apparat noch mit einer Wasserluftpumpe vereinigt. Nach beendetem Wasserstoffdurchleiten wird der Metalldraht zwischen dem Rohr und dem Schlauche entfernt, eine gewisse Menge Lösungsmittel in das Rohr aufgesaugt und die Platindrähte mit der Elektrizitätsquelle verbunden. Das Funkenspiel stellt sich dabei von selbst ein. Um die Farbe etc. der gebildeten colloïdalen Lösung besser beobachten zu können, ist dieselbe nach Belieben im Rohr hinaufzusaugen.

In dieser Weise gewinnt man leicht colloïdales Natrium. Für die Herstellung von colloïdalem Kalium, Rubidium und Cäsium ist die mit diesem Apparate erzielte Reinheit etc. nicht hinreichend, man muss ausserdem tiefe Temperaturen verwenden. Zu diesem Zweck wird der Kolben in ein Weinhold'sches Vacuumgefäss eingetaucht, das mit einer geeigneten Kältemischung beschickt ist (z. B. mit fester Kohlensäure und Aceton).

Um colloïdales Lithium zu gewinnen, muss der Apparat etwas abgeändert werden. Lithium schwimmt nämlich auf Aether, und man

¹⁾ Vèzes und Labatut, Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 464.

hat deshalb durch besondere Vorrichtungen dafür zu sorgen, dass die Metallstückchen unter der Flüssigkeitsoberfläche gehalten werden.

Der oben beschriebene Apparat wird in folgender Weise verändert. Das Glasrohr trägt unten eine kleine Glocke, die oben durchlöchert ist. Der Kolben wird mit Aether bis in den Hals gefüllt, die Lithiumstückchen werden zugefügt und alsdann das Rohr mit der Glocke hineingeschoben. Das Metall sammelt sich dabei im oberen Theil der Glocke. Die Zerstäubung ist am besten bei tiefer Temperatur auszuführen.

Die Farben der colloidalen Alkalimetalllösungen sind neben den Gasfarben in folgender Tabelle zusammengestellt:

Metall	Farbe des Aethylätherosoles		Farbe des Gases
	Kleinere Theilchen	Grössere Theilchen	
Li	Braun	Braun	—
Na	Purpur-Violett	Blau	Purpur
K	Blau	Blaugrün	Blaugrün
Rb	Grünlichblau	Grünlich	Grünlichblau
Cs	Blaugrün	Grünlichgrau	—

In der Reihe Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium sind einige sehr interessante Gesetzmässigkeiten zu erkennen. Erstens treten Beziehungen zwischen Atomgewicht und Farbe der colloidalen Lösung auf. Mit steigendem Atomgewicht wandert nämlich die Farbe von den kleineren zu den grösseren Wellenlängen. Colloidales Natrium ist violett — einer Lösung von Kaliumpermanganat sehr ähnlich — Kalium blau, Rubidium blau mit einem Stich in's Grünliche, und Cäsium blaugrün, alles im durchgehenden Lichte und bei kleinster Theilchengrösse. Zweitens ist die Farbe von der Grösse der Metalltheilchen abhängig. Bei beginnender Coagulation wächst bekanntlich die Theilchengrösse, und dies hat hier eine Wanderung der Farbe nach den grösseren Wellenlängen zur Folge, wie aus der Tabelle hervorgeht. Man hat mehrmals darauf hingewiesen, dass zwischen Theilchengrösse und Farbe keine einfachen Relationen bestehen¹⁾. In diesem Falle tritt jedoch, scheint es mir, eine derartige Gesetzmässigkeit in unverkennbarer Weise zu Tage. Weiter ist die Uebereinstimmung der Farben im Colloidal- und Gas-Zustande sehr auffallend. In der Literatur kommen nur kurze und unvollständige Notizen über die Gasfarben der Alkalimetalle vor, ja die Farbe des Cäsiumgases ist meines Wissens überhaupt noch nicht erwähnt worden. Für Natrium und Rubidium stimmen die Farben sehr gut überein. Das Kaliumgas ist bei niedriger Temperatur blaugrün, das Kaliumcolloïd mit grösseren Theilchen ist

¹⁾ Zsigmondy, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 684 [1902]. Siedentopf und Zsigmondy, Drud. Ann. 10, 35. Zsigmondy, Zur Kenntniss d. coll. Lösungen, S. 112. Siedentopf, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges., Oct. 1905.

ebenfalls blaugrün, bei kleinster noch erreichbarer Theilchengrösse aber blau. Es wäre von hohem Interesse, die Farben der Alkalimetallgase bei verschiedenen Temperaturen genauer kennen zu lernen, deren Absorptionsspectra zu bestimmen und mit denjenigen der colloidalen Lösungen zu vergleichen. Besonders würde eine Bestimmung des Cäsiumdampfes werthvoll sein, um zu sehen, ob die oben erwähnten Beziehungen sich auch bis zu diesem Metall erstrecken. Sicherlich stehen aber grosse Schwierigkeiten einer derartigen Untersuchung entgegen — greifen ja diese Dämpfe in der That fast alle Gefässe an, ein Umstand, der z. B. alle Dampfdichtebestimmungen auf diesem Gebiete fraglich oder wenigstens sehr unsicher gemacht hat.

Lithium zeigt ein stark abweichendes Verhalten und erinnert mehr an Magnesium, wie es ja auch aus seinen chemischen Eigenschaften zu erwarten ist.

Hinsichtlich der relativen Stabilität ist von Natrium bis Cäsium eine stetige Abnahme zu bemerken. In dem oben beschriebenen Apparate lässt sich colloïdales Natrium in sehr concentrirter Lösung 6—7 Stunden ziemlich unverändert aufbewahren, während das Cäsium nur bei tiefer Temperatur in verdünnter Lösung sich herstellen lässt. Um auch diese Sole bei Zimmertemperatur stabil zu erhalten, habe ich weitere Versuche mit verbesserten Apparaten in Angriff genommen. Darüber hoffe ich in einer späteren Mittheilung berichten zu können.

Die Erdalkalimetalle.

Sämmtliche Vertreter dieser Gruppe, mit Ausnahme des Radiums, habe ich in colloïdale Lösung gebracht. Als Lösungsmittel diente Isobutylalkohol. Die Lösungen sind sehr stabil und scheinen unbegrenzt lange Zeit haltbar zu sein.

Metall	Farbe des Isobutylalkosoles	
	Durchgehendes Licht	Reflectirtes Licht
Ca	Schwarzbraun	Schwarz
Sr	Schwarzbraun	Schwarz
Ba	Rothbraun	Grau

Uebrige Metalle.

So weit das mir zur Verfügung stehende Material ausreichte, habe ich die Colloidherstellung der übrigen Metalle fortgesetzt. Die Methode versagt niemals. In der folgenden Tabelle habe ich die Farben und die relative Stabilität der Isobutylalkosole zusammengestellt. Nur bei Thallium wurde Aethyläther bei tiefer Temperatur verwendet. Dieses Metall reagirt nämlich mit Isobutylalkohol. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt Quecksilber. Bei Zimmertemperatur wird dasselbe bekanntlich nur zu grauen Suspensionen zerstäubt — so z. B. in den

Quecksilberunterbrechern. Bei tiefer Temperatur erhält man dagegen eine schöne rehbraune, colloïdale Lösung. Nach 1—2 Stunden tritt jedoch Coagulation ein, wenn die Lösung auf Zimmertemperatur gebracht wird. Bei -80° ist der Isobutylalkohol dickflüssig und sehr zähe. Das gebildete Quecksilbercolloïd bleibt deshalb als eine braune Masse an der Quecksilberoberfläche liegen, und erst nach Verminderung der Viscosität durch Erwärmen wird es möglich, das Colloïd gleichförmig in der Lösung zu vertheilen. Das Diffusionsvermögen der colloïdalen Lösungen ist ja in der That ein sehr geringes. Dieses zeigt sich auch in Lösungsmitteln von hoher Fluidität. Sorgt man z. B. während der Herstellung von colloïdalem Natrium dafür, dass keine merklichen Wärmeströmungen im Aether stattfinden, so wird bei der Zerstäubung das gebildete Colloïd explosionsartig fortgeschleudert und bleibt als prächtig purpurfarbene Protuberanzen lange Zeit im farblosen Lösungsmittel stillstehen.

Metall	Farbe des Isobutylalkosoles		Stabilität
	Durchgehendes Licht	Reflectirtes Licht	
Mg	Braun	Grau	Unbegrenzt
Zn	Braunroth	Grauschwarz	»
Cd	Braun	»	»
Hg	Rothbraun	Grau	1—2 Stunden
Cu	Schwarz	Blauschwarz	20 »
Ag	Grünlichbraun	Schwarz	24 »
Au	Dunkelviolet	»	28 »
Al	Schwarz	Grauschwarz	Unbegrenzt
Tl	Braun ¹⁾	Schwarz ¹⁾	—
La	Schwarz mit einem Stich in's Violet	»	20 Stunden
Ce	Schwarz mit einem Stich in's Violet	»	Unbegrenzt
Sn	Braunroth	Grau	»
Pb	Braun	Schwarz	»
As	Rothbraun	Braunschwarz	15 Stunden
Sb	Braunroth	Schwarz	20 »
Bi	Braun	»	Unbegrenzt
V	Braunschwarz	»	1—2 Wochen
Ta	»	»	»
Cr	»	»	»
Mn	»	»	»
Mo	»	»	Unbegrenzt
W	»	»	»
U	»	»	12 Stunden
Fe	»	»	Unbegrenzt
Co	»	»	»
Ni	»	»	35 Stunden
Pd	»	»	Unbegrenzt
Ir	»	»	40 Stunden
Pt	»	»	Unbegrenzt

¹⁾ Lösungsmittel Aethyläther bei tiefer Temperatur.

Die unter »Stabilität« verzeichneten Resultate sind aus einer Versuchsreihe unter möglichst gleichen äusseren Bedingungen gewonnen. Eine Angabe, z. B. »20 Stunden«, ist so zu verstehen, dass nach Verlauf dieser Zeit die Selbstcoagulation beendet und das Lösungsmittel wieder völlig klar geworden war. Die Angaben sind natürlich wenig genau, und ich beabsichtige damit nur eine Vorstellung von der Grössenordnung der Stabilität zu geben. Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ist dieselbe ausserordentlich verschieden. Gewisse Elementen-Gruppen scheinen weniger stabil als alle anderen zu sein, z. B. die Gruppen: Kupfer, Silber und Gold, sowie Arsen und Antimon. Bestimmte Gesetzmässigkeiten sind jedoch nicht zu erkennen. Auch die kathodische Härte wechselt beträchtlich, wie ich es schon beim Zink und Aluminium erwähnt habe.

Metalloide, Oxyde, Sulfide etc.

Die Verwendbarkeit der zerstäubenden Wirkungen des Hochspannungslichtbogens zur Darstellung colloïdaler Lösungen ist durch das elektrische Leitvermögen des Materials bedingt. Viele andere Substanzen fallen indessen innerhalb diese Grenze. So habe ich z. B. colloïdalen Kohlenstoff, Silicium, Selen und Tellur mit dieser Methode hergestellt.

Element	Farbe des Isobutylalkosoles		Stabilität
	Durchgehendes Licht	Reflectirtes Licht	
C	Gelblichbraun	Graubraun	Unbegrenzt
Si	Braungelb	Dunkelgrau	»
Se	Zinnoberroth	Weisslichroth	1—2 Tage
Te	Braun	Schwarz	Einige Stunden

Bei Herstellung colloïdalen Selenen verwendet man die bestleitende Modification. Nur mit einem einzigen kleinen Hochspannungslichtbogen entstehen in kurzer Zeit (1—3 Minuten) tiefgefärbte Lösungen. Es scheidet sich aber zugleich ein rothbraunes Coagulum ab, und die Lösungen sind wenig stabil. Colloïdales Selen ist vor kurzem von Müller und Nowakowski¹⁾ durch eine »elektrolytische Zerstäubungsmethode« erhalten worden. Vermittelst des von mir beschriebenen Verfahrens erfolgt die Zerstäubung viel schneller. Meine Lösungen scheinen übrigens mit denen von Müller und Nowakowski völlig übereinzustimmen. Auch bei der Zerstäubung vermittelst der Hochspannungslichtbogen entwickelt sich reichlich Selenwasserstoff.

¹⁾ E. Müller und R. Nowakowski, diese Berichte 38, 3779 [1905].

Weiter sei erwähnt, dass viele Mineralien in dieser Weise mehr oder weniger leicht zerstäuben, z. B. Magneteisenstein, Kupferglanz, Molybdänglanz etc. — Wegen des grossen elektrischen Leitungswiderstandes erfolgt indessen bei derartigen Materialien die Zerstäubung sehr langsam.

Für die Herstellung colloïdaler Lösungen von Stoffen mit sehr geringem elektrischem Leitvermögen verwende ich ein anderes Verfahren, das, wenn auch im quantitativen Effect mit der Methode zur Darstellung colloïdaler Metalle nicht vergleichbar, doch in vielen Fällen sich als brauchbar erwiesen hat. Es besteht in der Speisung einer im Lösungsmittel verlaufenden Funkenstrecke mit dem zu zerstäubenden Material in Pulverform. Ich bediene mich eines Apparates von folgender Gestalt. In einem Glasrichter mit plangeschliffenem oberem Rande ist ein konisches Aluminiumgefäss eingesetzt, das mit Pulver und Lösungsmitteln beschickt wird. Den Trichter bedeckt man mit einer Glasscheibe, in deren Mitte ein Loch zur Einführung eines Aluminiumdrahtes gemacht ist. Mittels des Trichterrohres kann der Apparat gut isolirt befestigt werden. Aluminium-Gefäss und -Draht werden mit der Elektrizitätsquelle (Inductorium mit Capacität an der Secundärleitung) verbunden und ein Funkenspiel im Innern der Flüssigkeit hergestellt. Dabei wird zweckmässig der Aluminiumdraht zur Erde abgeleitet, um eine bequeme Einstellung mit unbewaffneter Hand zu gestatten. Mit diesem Apparate gelingt z. B. die Herstellung der Isobutylalkosole von Schwefel, Phosphor, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Berlinerblau etc. Versucht man Salze zu zerstäuben, so entstehen oft die colloïdalen Lösungen der Hydroxyde, so giebt z. B. Kaliumpermanganat colloïdales Manganhidrat. Die Ausbeute ist bei dieser Methode gering, man muss die Lösungen durch Eindampfen concentriren. Zur Herstellung des colloïdalen Phosphors verwendete sich die rothe Modification. Dieselbe hat leider in Isobutylalkohol eine merkliche Löslichkeit, der gelbe Phosphor ist aber in dieser Hinsicht weit ungünstiger. Die colloïdale Lösung zeigt deutlich den Tyndall'schen Lichtkegel. Im durchfallenden Licht war sie fast farblos (schwach gelblich), im reflectirten fleischroth.

Zum Schluss erlaube ich mir nochmals daran zu erinnern, dass meine Arbeiten auf diesem Gebiete keineswegs abgeschlossen sind. Besonders werde ich mich der Erforschung der physiko-chemischen Constanten dieser Stoffe zuwenden, und möchte ich mir die weiteren Untersuchungen vorbehalten.