

stoffs 119, durchschnittlich 110 Volumina, und unsere Versuche bei 20° lieferten 137 Volumina. Nun haben sie den Einfluß eines einmaligen Erhitzens von Platinschwarz auf die Absorptionsfähigkeit genau untersucht und gefunden, daß die bei gewöhnlicher Temperatur absorbierte Gasmenge um so geringer ist, auf je höhere Temperatur das Platinschwarz vorher erhitzt wird. Sie bestimmten z. B. die absorbierte Menge bei +17.8° zu 110 Volumina. Nach Erhitzen derselben Probe in Wasserstoff auf 184.5° wurden nur noch 53.3 Volumina aufgenommen. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur absorbierte die gleiche Substanz 55.9 Volumina Wasserstoff. Wir haben unser Material in der Luftleere über Phosphorpentoxyd oder konzentrierter Schwefelsäure, L. Mond und seine Mitarbeiter das ihrige bei 100° getrocknet. Trocknen der Substanz bei erhöhter Temperatur muß aber eine Verminderung der Absorptionsfähigkeit hervorrufen. Bei vorherigem Erhitzen des Platinschwarz auf 131.7° wurde eine Abnahme der Absorptionsfähigkeit um 31.3 Volumina beobachtet. Beim Erhitzen auf 100° ist dieser Wert jedenfalls kleiner und wird etwa 20–25 Volumina betragen. Zählt man diese zu den im Mittel festgestellten 110 Volumina hinzu, so kommt man zu einer der unseren mit 137 Volumina sehr ähnlichen Zahl. Auf gleiche Weise dürften auch die Differenzen zwischen den beiderseitigen, bei höheren Temperaturen erhaltenen Werten zu erklären sein, so daß eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung der Befunde von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields und der unseren besteht. Und dies erscheint uns um so mehr von Wichtigkeit, als andere Forscher bei ihren Untersuchungen über den gleichen Gegenstand zu ganz anderen Ergebnissen gelangt sind.

Auch bei dieser Arbeit standen Mittel aus der Jubiläums-Stiftung der Deutschen Industrie mit zur Verfügung.

149. A. Gutbier und G. L. Weise†: **Bereitung von kolloidem Selen durch Elektrolyse.**

[Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 8. Mai 1919.)

Erich Müller und R. Nowakowski¹⁾ fanden, daß sich von der Berührungsstelle Selen—Platin aus schon bei geringer Spannung farbige Schlieren entfernen, wenn man ein mit wenig Selen nur teil-

¹⁾ B. 38, 3779 [1905]; Z. El. Ch. 11, 931 [1905]. Vergl. auch Erich Müller und R. Lucas, Z. El. Ch. 11, 521 [1905] und Erich Müller, Z. El. Ch. 11, 701 [1905].

weise überzogenes Platinblech als Kathode in reines Wasser taucht und ihm in einiger Entfernung einen Platindraht als Anode gegenüberstellt. Die Schlieren erscheinen anfangs bräunlichgelb, bald aber weißlichrot, ein Teil des Selen wird an der Anode in roten Flocken ausgefällt, und Selenwasserstoff tritt auf. Bei genügend langer Versuchsdauer ¹⁾ erhält man schließlich Systeme, die nach dem Filtrieren im durchfallenden Lichte in dickeren Schichten feurig gelbrot, in dünneren schmutziggelb und im auffallenden Lichte weißlich gelbrot erscheinen. Sie sind recht beständig, scheiden aber mit der Zeit rotes Selen aus und werden durch Elektrolyte vollständig gefällt. Wird die Anode in einem durch ein Stück tierischer Blase von der Kathode getrennten Raume untergebracht, so scheiden die kolloiden Lösungen auch nach vielen Tagen nur wenig Selen aus, werden aber selbst nach längerem Durchleiten von Luft nicht völlig geruchlos.

The Svedberg ²⁾ erhielt unter dem Einflusse oszillatorischer Entladungen aus der bestleitenden Selenmodifikation unter reichlicher Entwicklung von Selenwasserstoff und Abscheidung eines rotbraunen Koagulums ein Isobutylalkosol des Selen, das im durchfallenden Lichte zinnoberrot, im reflektierten Lichte weißlichrot war und sich 1—2 Tage unverändert aufbewahren ließ.

A. Pochettino ³⁾ stellte fest, daß man bei der Elektrolyse verdünnter Lösungen von seleniger Säure an der Kathode die Bildung von kolloidem Selen beobachtet. Bei seinen Versuchen sank die Stromstärke bei schwacher Spannung, blieb bei mittlerer Spannung (17 Volt) konstant und stieg bei höherer Spannung merklich an. Die Bildung des kolloiden Selen war nicht von einer merklichen Wärmetönung begleitet.

In Fortsetzung der mit F. Resenscheck ⁴⁾ früher beim Tellur ausgeführten Versuche habe ich im Sommer-Semester 1914 Hrn. Dr. G. L. Weiser mit der Elektrolyse verschiedener Selenverbindungen unter mancherlei Bedingungen beschäftigt. Hierbei sind Beobachtungen gemacht worden, die mir als Ergänzung der von A. Pochettino veröffentlichten Untersuchung einer kurzen Mitteilung wert erscheinen.

Benützt man nämlich eine viel höhere Spannung, als A. Pochettino sie verwendet hat, und elektrolysiert man eine verdünnte wäßrige Selendioxydlösung — eine Spur von Alkali begünstigt übrigens die Reaktion ganz außerordentlich — mittels Platinelektroden bei

¹⁾ Bei ungefähr 20 Volt Spannung beansprucht die Herstellung einer halbwegs konzentrierten Lösung mehrere Stunden. Bei 220 Volt lassen sich in 1 Stde. bereits 200 ccm einer kräftig farbigen Lösung erhalten.

²⁾ B. 89, 1705 [1906]. ³⁾ R. A. L. [5] 18, II, 544 [1909].

⁴⁾ Z. a. Ch. 40, 264 [1904].

220 Volt Spannung im Becherglas ohne Diaphragma bei gewöhnlicher Temperatur, so ist zunächst außer einer ziemlich starken Gasentwicklung nichts von einer Einwirkung des Stroms zu bemerken. Bildung von Selenwasserstoff wurde nicht beobachtet.

Allmählich erwärmt sich die Flüssigkeit, gerät schließlich in lebhaftes Sieden, und jetzt tritt in der Lösung langsam und gleichmäßig Farbenveränderung und damit also Bildung von kolloidem Selen ein. Die Flüssigkeit wird zuerst gelb, dann gelbrot, weiter rot, blaurot und schließlich blau. Sie zeigt somit genau die gleichen Farbenerscheinungen, wie man sie bei der Bereitung kolloider Selenlösungen auf rein chemischem Wege¹⁾ beobachtet.

Die Systeme scheiden bis zu dem Augenblicke, in dem sie in der Durchsicht blau geworden sind, Selen in irreversibler Form nicht aus, vorausgesetzt, daß die Konzentration der Versuchsflüssigkeit an Selendioxyd nicht zu groß ist. Man ist in der Lage, je nach der Dauer der Elektrolyse rein wäßriger Lösungen von Selendioxyd verschiedenfarbige Selensole, also Systeme von verschiedenem Dispersitätsgrade zu bereiten, die nun folgende Eigenschaften aufweisen.

Die gelben Systeme dunkeln während des Erkalten und dann beim ruhigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nach gelbrot nach, geradeso, wie es die auf chemischem Wege erzeugten tun²⁾, und sind auch im nicht dialysierten Zustande recht gut haltbar. Das steht mit der Tatsache, daß die gelben kolloiden Lösungen von Selen den höchsten, bisher erreichten Dispersitätsgrad aufweisen³⁾, durchaus im Einklange. Die Flüssigkeiten lassen sich durch Dialyse bequem reinigen, sind dann ebenfalls noch ziemlich lange Zeit beständig, lassen sich beliebig oft durch Papier filtrieren, ohne Zersetzung zu erleiden, und können über freier Flamme auch verhältnismäßig weitgehend konzentriert werden. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade liefern sie jedoch einen irreversiblen Rückstand.

Die gelbroten Flüssigkeiten verändern ihre Durchsichtsfarbe beim Abkühlen und Aufbewahren bei Zimmertemperatur teils nicht, teils werden sie etwas dunkler rot. Wir haben auch beobachtet, daß einige derartiger Kolloide nach geraumer Zeit bläulich rot wurden, und festgestellt, daß diese Erscheinung, die nur bei nicht dialysierten Flüssigkeiten auftrat, auf den verschiedenen Gehalt an unverändert gebliebener seleniger Säure zurückzuführen war, die dann naturgemäß als Elektrolyt wirkte. Die unverändert gebliebenen Systeme ließen sich gut dialysieren, ohne Zersetzung zu erleiden. Die rot gewordenen

¹⁾ A. Gutbier und Fr. Heinrich, Koll.-Beih. 4, 413 [1913].

²⁾ A. Gutbier, Z. a. Ch. 32, 106 [1902].

³⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Beih. 2, 432 [1911].

Flüssigkeiten schieden bei diesem Reinigungsprozesse eine gewisse Menge von Bodensatz aus, der von reinem Wasser nicht wieder aufgenommen wurde. Diejenigen Systeme endlich, welche sich nach bläulich rot verändert hatten, wurden durch die Dialyse fast vollständig irreversibel zerstört. Die Präparate, die den Reinigungsprozeß überdauert hatten, verhielten sich beim Filtrieren, beim Erhitzen über freier Flamme und beim Eindampfen wie die vorübergehend beschriebenen.

Die roten kolloiden Lösungen zeigten während des Erkaltsens und beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur immer die Neigung, bläulich rot zu werden, was, wie ich schon vor Jahren gezeigt habe¹⁾, immer den Beginn der Koagulation anzeigt. So sind denn diese Systeme eigentlich nur dadurch einigermaßen haltbar zu machen, daß man sie noch heiß in Pergamentpapiersäcke einfüllt, und daß man mit der Dialyse sogleich beginnt. Eine größere Lebensdauer besitzen indessen auch solche kolloide Selenlösungen, die sich während der Dialyse gehalten haben, nur dann, wenn man sie sogleich, nachdem sie aus dem Dialysator herausfiltriert worden sind, in entsprechender Weise verdünnt.

Eine solche Verdünnung kann sowohl mit reinem Wasser, als auch mit jeder beliebigen Schutzkolloidlösung erfolgen, und in letzterer Beziehung haben wir eine große Anzahl von Versuchen angestellt.

Das Schutzkolloid schon während der elektrischen Kolloidsynthese hinzuzusetzen, hat keinen Sinn, da ja diese Produkte durch Ströme von solcher Spannung, wie wir sie benutzen müssen, weitgehend verändert werden. Man erzielt aber recht zufriedenstellende Ergebnisse, wenn man das Schutzkolloid entweder sogleich nach Beendigung der Elektrolyse oder nach Schluß der Dialyse hinzufügt. Es war für uns recht interessant, feststellen zu müssen, daß die Schutzkolloide auch dann, wenn das anorganische Kolloid nicht in ihrer Gegenwart bereitet worden ist, sich bewährten und das kolloide Selen sehr weitgehend gegen den Einfluß von Elektrolyten und namentlich auch gegen die koagulierende Wirkung höherer Temperaturen zu schützen vermochten. Als besonders brauchbar erwiesen sich in dieser Beziehung die reinen Präparate von Gummi arabicum.

Die blauroten und die blauen Systeme endlich sind sehr grobdispers und zersetzen sich meist schon beim Abkühlen, sicher aber während des Aufbewahrens bei gewöhnlicher Temperatur oder im Verlaufe der Dialyse vollständig.

Alle diese Präparate erweisen sich im dialysierten Zustande Elektrolyten gegenüber als hervorragend empfindlich und erleiden unter

¹⁾ Z. a. Ch. 32, 106 [1902]. Vergl. auch A. Pochettino, l. c., und The Svedberg und N. Pihlblad, Ph. Ch. 74, 513 [1910].

der Einwirkung von Salzlösungen, ebenso wie bei der spontanen Koagulation, einen Farbenwechsel nach blau. Die bei dieser Zersetzung entstehenden Niederschläge sind rot und verwandeln sich beim Erhitzen unter der elektrolythaltigen Flüssigkeit schnell in die schwarze bezw. graue Modifikation des Selens.

150. Th. Sabalitschka: Über die Umsetzung der sauren Salze zweibasischer Säuren in wäßriger Lösung.

(III. Mitteilung¹⁾.)

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. April 1919.)

Bei früheren Versuchen hatten Thoms und ich¹⁾ beobachtet, daß das saure Kaliumoxalat sich von den anderen damals untersuchten sauren Salzen organischer Säuren dadurch unterscheidet, daß aus seiner wäßrigen Lösung freie Oxalsäure nur in sehr geringen Mengen beim Ausschütteln mit Äther in diesen übergeht. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Thoms habe ich unsere damalige Beobachtung durch weitere Untersuchungen bekräftigt und sodann versucht, eine Erklärung für das abweichende Verhalten des sauren Kaliumoxalates zu finden.

Dies schien mir durch die Dialyse möglich. Ich dialysierte Lösungen dieses Salzes von verschiedenen Konzentrationen. Setzte sich das Kaliumoxalat in wäßriger Lösung kaum um, so mußte das Diffusat Kalium und Oxalsäure im Verhältnis des sauren Salzes enthalten. Es fanden sich aber in ihm neben Kalium und Oxalsäure im Verhältnis des sauren Salzes auch geringe Mengen normalen Oxalats. Auch die Dialyse einer gesättigten Lösung bei 65° und die Diffusion einer verdünnten Lösung ohne Membran ergab im Diffusat ein Mehr an Kalium, als der dort vorhandenen Säure im Verhältnis des sauren Salzes entsprochen haben würde. In den diffundierenden Lösungen war umgekehrt mehr Oxalsäure zurückgeblieben, als dem dort noch gefundenen Kalium in der Zusammensetzung des Bioxalats äquivalent war.

Diese Tatsache war durch eine teilweise Umsetzung des Bioxalats ähnlich der von Thoms und mir bei anderen sauren Salzen beobachteten nicht zu erklären, sondern stand mit einer solchen gerade im Widerspruch. Wie nämlich experimentell festgestellt wurde, dialysiert freie Oxalsäure rascher als das normale Kaliumoxalat. Das Ergebnis der Dialyse der Bioxalatlösung läßt sich aber erklären durch

¹⁾ Vergl. Thoms und Sabalitschka, B. 50, 1227 [1917]; Th. Sabalitschka, B. 52, 567 [1919].