

(es fehlen die für die Kristallhydrate charakteristischen Hemmnisse).

Schlußfolgerung.

Die Oxydverbindungen der Schwermetalle und SiO_2 mit Wasser gehören zu den typischen Adsorptionsverbindungen, deren Zusammensetzung sich ununterbrochen mit der Aenderung der äußeren Bedingungen ändert. Es gibt keine Versuchsdaten, welche anzunehmen gestatten, daß die einige Eigenschaften dieser Verbindungen illustrierenden scharfen Krümmungen auf eine Diskontinuität der Eigenschaften der Materie hinweisen²²⁾.

Die festen Kolloide adsorbieren in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum eine beschränkte Menge Wasser (das Maximum der Adsorption im Dampf). Das im Dampf adsorbierte Wasser verändert nicht merklich das äußere Aussehen des Kolloids; die Dampfspannung des Wassers hängt von der Zusammensetzung der Substanz ab und schwankt zwischen 0 und der maximalen Dampfspannung des reinen Wassers. Die Geschwindigkeit der Verdampfung oder der Adsorption dieses Wassers ist veränderlich. Ein Kolloid mit einem maxi-

²²⁾ Daß die scharfe Krümmung der Entwässerungskurve von SiO_2 (von J. M. van Bemmelen) sich nicht in einem engen Zusammenhange mit dem Prozeß der „neuen Koagulation“ Umschlag — befindet, wird dadurch bewiesen, daß 1. der Prozeß allmählich einsetzt und das Maximum passiert, daß 2. der Prozeß auch während der Wässerung Geltung hat, deren Kurve keine scharfe Krümmung hat und daß 3. die Entwässerungskurve des Eisenhydroxyds eine scharfe Krümmung hat, während man den gegebenen Prozeß beim Fe_2O_3 aber nicht wahrnimmt. Vgl. J. M. van Bemmelen, Die Adsorption (Dresden 1910), 214, 217, 379–380.

malen Gehalt an im Dampf adsorbiertem Wasser kann beim Eintauchen in flüssiges Wasser bis zu einem neuen Maximum adsorbieren. Diesen Prozeß bezeichnet man als Quellung. Das im flüssigen Zustande adsorbierte Wasser (außer dem im Dampf adsorbierten) nennt man das Quellungswasser; das letztere verändert sehr stark das Aussehen des Kolloids und verdampft zum größeren Teil mit einer beständigen Geschwindigkeit, folglich besitzt dasselbe eine konstante Dampfspannung. Nach den Daten von P. v. Schroeder ist diese Spannung etwas höher als die Dampfspannung des reinen Wassers bei derselben Temperatur. In vorliegender Abhandlung ist stets nur vom im Dampf adsorbierten Wasser die Rede gewesen.

Die Resultate der vorläufigen Versuche mit den Hydroxyden der Schwermetalle gestatten die Annahme, daß das Wasser in den frisch erhaltenen Hydroxyden sich in einem der Quellung analogen Zustande befindet. Die Stärke (in Form von Körnern) ist dagegen bei Zimmertemperatur nicht fähig zu quellen. Bezeichnen wir die Menge der trockenen Substanz mit m , die Menge des Wassers in der Substanz mit M , so erhalten wir für die Stärke $\frac{M}{m}$ im Dampf und im flüssigen Wasser um 1 herum, für Gelatine $\frac{M}{m}$ im Dampf ca. 1, im Wasser mehr als 10. Auf die Eigenschaften des Quellungswassers gedenke ich in kürzester Zeit zurückzukommen.

Moskau, März 1912.

Zentrales chemisches Laboratorium
des Finanzministeriums.

Ueber die Herstellung kolloider Vanadinsäure.

Von Gustav Wegelin (Dresden)

(Eingegangen am 6. Juni 1912)

Zur Darstellung kolloider Vanadinsäure sind bisher zwei prinzipiell verschiedene Verfahren angegeben worden, das eine von W. Biltz, das andere von Erich Müller. Zwar hat schon J. Berzelius¹⁾ darauf hingewiesen, daß man durch Mischen fein pulverisierter Vanadinsäure mit Wasser zu Aufschlämmungen gelangt, welche gleich den Tonen sich nur sehr langsam absetzen, indessen ist es zweifelhaft,

ob man eine Anschlammung dieser Art als kolloide Lösung ansprechen darf.

Nach W. Biltz²⁾ erhält man wie folgt eine klare kolloide Lösung von Vanadinsäure:

„Uebergießt man Ammonvanadat des Handels mit verdünnter Salzsäure und verreibt die größeren Stücke, so scheidet sich Vanadin-pentoxyd als rotbraunes Pulver ab. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser tritt ein Punkt

¹⁾ Ann. Phys. u. Chem. 8, 2 (1831).

²⁾ Nachr. d. K. Ges. Wiss., Göttingen, 1904, 1–15.

ein, wo das Waschwasser sich zu färben beginnt. Man bringt jetzt den Niederschlag in reines Wasser, worin er sich vollständig löst. Die klare rotgelbe Lösung ist filtrierbar, konzentrierte Lösungen erstarren häufig zur Gallerte.

Die Methode von Erich Müller³⁾ beruht auf der Abschreckung geschmolzener Vanadinsäure durch Eingießen in kaltes Wasser. Die erstarrte Masse gibt mit destilliertem Wasser eine kolloide Lösung, welche zum Unterschied von einer nach W. Biltz gewonnenen eine dunkelrotbraune Färbung besitzt. Ein analoges Verhalten zeigt sich, wenn man den Platintiegel, in welchem sich die geschmolzene Vanadinsäure befindet, durch Eintauchen in Wasser abschreckt und erst nach dem Erkalten mit Wasser in Berührung bringt. Nach Erich Müller beruht demnach die Fähigkeit der abgeschreckten Vanadinsäure, sich kolloid zu lösen, wahrscheinlich darauf, daß sie bei der plötzlichen Erstarrung nicht Zeit findet, zu kristallisieren und sich deshalb amorph abscheidet.

Anläßlich der Reindarstellung von V_2O_5 aus $VOCl_3$ fand ich, daß man zu einer kolloiden Form, gelangen kann durch Hydrolyse des genannten Säurechlorids. Zur Herstellung des letzteren wurde pulverförmige Vanadinsäure mit Zuckerkohle gemischt und im Platinschiffchen bei dunkler Rotglut im Wasserstoffstrom reduziert, bis keine Bildung von Wasser mehr wahrzunehmen war. Dabei bildet sich nach P. Ephraïm (Das Vanadin und seine Verbindungen, S. 19) V_2O_3 . Dieses führte ich bei ca. 250° in $VOCl_3$ über⁴⁾. Die Dämpfe von $VOCl_3$ wurden in destilliertes Wasser geleitet, wobei Lösung eintrat, während nur eine geringe Abscheidung von V_2O_5 zu bemerken war. — Nach J. Berzelius⁵⁾ soll sich die schwachgelbe Lösung von Vanadinoxchlorid in Wasser nach einigen Tagen unter Chlorentwicklung und Blaufärbung zum Teil zersetzen. Diese Erscheinung konnte ich bei der von mir erhaltenen Lösung nicht beobachten, dieselbe

zeigte noch nach einer Woche die unveränderte schwachgelbe Farbe. Offenbar ist dieser von J. Berzelius abweichende Befund dem Umstand zuzuschreiben, daß in meinem Falle stets genügend überschüssiges Chlor vorhanden war, um die Reduktion des $VOCl_3$ in wässriger Lösung, welche ja unter Abspaltung von Cl verläuft, zu verhindern. Beim bloßen Eintragen von $VOCl_3$ in Wasser konnte in der Tat die Bildung einer grünen Lösung beobachtet werden. Jedenfalls wird hier das $VOCl_3$ an der Eintrittsstelle zum Teil hydrolysiert, worauf dann, unter dem Einfluß der Reaktionswärme, durch die gebildete HCl teilweise Reduktion eintritt.

Erhitzt man die auf oben angeführte Weise erhaltene wässrige Lösung des Oxychlorides zum Sieden, so scheidet sich der größte Teil des in Lösung befindlichen Vanadins in Form rotbrauner Flocken ab. Filtriert man diese, wäscht einmal mit destilliertem Wasser und behandelt nun weiter mit solchem, so gehen sie nunmehr kolloid in Lösung. Auf diese Weise wurde z. B. eine Lösung kolloider Vanadinsäure erhalten, welche in 100 ccm 0,6 g V_2O_5 enthielt und mit Leichtigkeit durch ein Filter ging. Dampft man im Vakuum bei niedriger Temperatur zur Trockne, so verbleibt eine lackartig zusammenhängende Masse, die sich wiederum kolloid in Wasser löst und deren Lösung im Gegensatz zu der ursprünglichen, welche immer etwas trüb ist, beinahe vollständig klar erscheint.

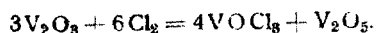
Erich Müller beobachtete beim Eindampfen seiner Lösung kolloider Vanadinsäure auf dem offenen Wasserbade, daß der entstehende Rückstand sich nicht mehr löste. Sie unterscheidet sich in diesem Verhalten sowohl von der nach W. Biltz, als auch von der nach meiner Methode erhaltenen Lösung. Diese beiden lassen sich nach dem Eindampfen wiederum in Wasser lösen. Die erste zeigt diese Eigenschaft allerdings in geringerem Maße, d. h. sie löst sich verhältnismäßig langsam, auch scheint sie die Fähigkeit zu erneuter Lösung bei wiederholtem Eindunsten zu verlieren.

In den aus Oxychlorid gewonnenen kolloiden Lösungen bewirkt Ammonchlorid fast augenblicklich eine Ausscheidung rotbrauner Flocken, welche sich ziemlich rasch zu Boden setzen, während die überstehende Lösung schwachgelb gefärbt bleibt.

Es liegt die Frage nahe, in welcher Form sich das Vanadin in der wässrigen Lösung des Oxychlorids befindet, ehe die Vanadinsäure durch Kochen zur Ausscheidung gelangt. Nimmt

³⁾ Koll.-Zeitschr. 8, 302 (1911).

⁴⁾ Dabei wird nicht sämtliche angewandte Vanadinsäure in Oxychlorid verwandelt. Wahrscheinlich beteiligt sich die Kohle, bei der angegebenen Temperatur, nur wenig oder gar nicht an der Reaktion. Es scheint vielmehr nachstehende Gleichung den Vorgang wiederzugeben



Es ist indessen wahrscheinlich, daß durch Erhöhung der Temperatur die Ausbeute gesteigert werden könnte. Entsprechende Versuche wurden nicht angestellt.

⁵⁾ J. Berzelius, loc. cit.

man an, daß die Hydrolyse schon vor dem Erhitzen stattgefunden hat, so müßte allerdings die Vanadinsäure schon hier in kolloider Form vorliegen, andernfalls infolge der geringen Löslichkeit von V_2O_5 ja eine Fällung eintreten müßte. Dieser Annahme widerspricht das Verhalten der Oxychloridlösung gegenüber Ammonchlorid, welches keine Ausflockung bewirkt; auch geht die Lösung bei der Dialyse unverändert durch Pergamentpapier. Die Vermutung, daß vielleicht das in der Lösung befindliche überschüssige freie Chlor die Nichtfällbarkeit bewirken könnte, hat sich nicht bestätigt; diese blieb bestehen, auch wenn das Chlor durch einen Luftstrom entfernt worden war. Es scheint also, wenigstens bei der Konzentration, wie sie vorlag, die Hydrolyse erst bei höherer Temperatur einzutreten nach:

$$2VOCl_3 + 3H_2O = V_2O_5 + 6HCl.$$

Die beschriebene Art der Darstellung würde sich anreihen an die als eine allgemeinere Methode bekannte Herstellung kolloider Lösungen durch Hydrolyse von Chloriden (vgl. The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe Dresden 1909], 268), nur mit dem Unterschied, daß beispielsweise das gelöste Zirkonoxychlorid beim Erhitzen eine kolloide Lösung gibt, während $VOCl_3$ beim Kochen V_2O_5 abscheidet, welche sich erst bei der Behandlung mit destilliertem Wasser löst.

Versuche, welche ich anstellte zur Darstellung kolloider Vanadinsäure nach W. Biltz bestätigten dessen Angaben, und es zeigte sich, daß man nach diesem Verfahren zu Lösungen von überaus vollkommen kolloidem Charakter gelangen kann. Am besten verfährt man wie folgt:

Ammonvanadat wird mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt und in der Kälte mit verdünnter Salzsäure in geringem Ueberschuß versetzt (man verwende nicht zu viel Säure, sonst löst sich die abgeschiedene Säure wieder auf). Der entstehende Rückstand von V_2O_5 wird filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und hierauf so lange mit destilliertem Wasser gekocht, bis Lösung eingetreten ist. Die erhaltene Lösung ist von rotgelber Farbe und vollständig klar, sie läßt sich leicht in einer Konzentration erhalten, welche allem Anschein nach diejenige beträchtlich übersteigt, welche sich bei meinem Verfahren ergeben hatte. Soweit meine Beobachtungen reichen, erstreckt sich ihre Haltbarkeit auf Monate hin, wahrscheinlich aber noch auf viel längere Zeit, was

sich übrigens auch von den über das Oxychlorid dargestellten Lösungen sagen läßt.

Ein abweichendes Verhalten zeigte sich, wenn Ammonvanadat in kochendem Wasser gelöst und bei Siedehitze mit verdünnter Salzsäure versetzt wurde, statt wie oben, wo zu festem Ammonvanadat verdünnte Salzsäure zugesetzt wurde. Es schied sich zwar nach längerem Kochen die Vanadinsäure gleicherweise ab, jedoch ergab dieselbe bei der Behandlung mit heißem destillierten Wasser nur eine unvollkommene kolloide Lösung. Wurde an Stelle der Salzsäure unter nämlichen Bedingungen Salpetersäure angewandt, so zeigte die nach längerem Kochen ausgeschiedene V_2O_5 überhaupt keine kolloiden Eigenschaften mehr. Es ergab sich hier also eine gewisse Verschiedenheit in der Wirkung der Salpetersäure gegenüber derjenigen der Salzsäure; während andererseits die Zersetzung von festem Ammonvanadat (wie entsprechende Versuche zeigten) mit dem nämlichen Resultat sowohl durch Salzsäure als auch durch Salpetersäure erfolgen kann.

Nebenbei soll noch auf einige eigenartige Erscheinungen hingewiesen werden, deren endgültige Feststellung indessen noch einer systematischen Untersuchung bedarf.

Es haben sich nämlich interessante Unterschiede ergeben in der Beschaffenheit der Niederschläge, welche sich auf Elektrolytzusatz aus den unter verschiedenen Bedingungen gewonnenen kolloiden Lösungen bilden. --- Der Einfachheit halber soll die nach W. Biltz dargestellte Lösung mit A, die über das Vanadin-oxychlorid gewonnene mit B bezeichnet werden.

1. a) Lösung A scheidet auf Zusatz von Ammonchlorid V_2O_5 ab in Form rotgelber Flocken von ausgesprochen gelatinösem schlierenhaftem Aussehen. Eine Sedimentation findet nur äußerst langsam statt und ist meist erst nach einigen Tagen deutlich wahrnehmbar.

b) Wird das Gel von A vor der Behandlung mit destilliertem Wasser getrocknet, so löst es sich dennoch verhältnismäßig leicht wieder auf, und ein Zusatz von Ammonchlorid bewirkt auch hier wieder eine Ausflockung. Diese zeigt indessen in ihrer Beschaffenheit einen deutlich wahrnehmbaren Unterschied gegenüber der unter a) erwähnten. Sie besteht aus kleinen nicht zusammenhängenden Flocken, welche zwar auch noch langsam sedimentieren, aber schon merkbar schneller als oben.

2. Lösung B wird, wie schon erwähnt, durch Ammonchlorid ebenfalls ausgeflockt, die Fällung ist von rotbrauner Farbe und setzt sich im Gegensatz zu derjenigen von A verhältnismäßig sehr rasch zu Boden.

Zieht man noch in Betracht, was J. Berzelius⁵⁾ über die langsame Sedimentation von aufgeschlämmter fein pulverisierter Vanadinsäure sagt, so gewinnt man den Eindruck, als ob in den verschiedenen Formen kolloider Vanadinsäure eine ganze Stufenfolge verschiedener Dispersionsgrade vorliegt.

Zum Schlusse mag noch erwähnt werden, daß auch das Alter der besprochenen Gele von Einfluß zu sein scheint.

⁵⁾ Da in dem Gel stets eine geringe Menge Salzsäure verbleibt, so können hier Reduktionserscheinungen eine Rolle spielen. Es wurden indessen in dieser Richtung noch keine Versuche angestellt, weshalb hierüber bis jetzt nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann.

Eine Probe des Gels von B, durch Eindunsten der wässrigen Lösung gewonnen, wurde längere Zeit im Exsikkator aufbewahrt. Nach der Lösung in Wasser gab das Kolloid mit Ammonchlorid eine gelbgrüne Ausflockung⁶⁾, während diese bei der ursprünglichen Lösung rotbraun ausfiel.

Veränderungen, welche sich in der Beschaffenheit der Ausflockung äußern, konnten nach längerem Stehen bei dem Kolloid A beobachtet werden. Die auf Elektrolytzusatz erhaltenen Fällungen zeigten in auffällender Weise die Neigung, sich zu großen zähen Flocken zu vereinigen, welche sich scharf von der überstehenden Lösung abgrenzten, eine Wahrnehmung, welche bei verhältnismäßig frischen Lösungen nicht gemacht werden konnte.

Dresden, im Mai 1912.

Laboratorium für Elektrochemie
und physikalische Chemie der
K. S. Technischen Hochschule.

Beiträge zur Chemie des Kautschuks, V.

Zur Theorie der Vulkanisation, III.

Von D. Spence und J. Young¹⁾.

(Eingegangen am 3. Mai 1912)

Die wahrscheinliche Natur des heißen Vulkanisationsprozesses ist der Gegenstand eifriger Diskussionen und Untersuchungen gewesen. Die ersten Bearbeiter dieses Gebietes waren J. Minder²⁾ und J. B. Höhn³⁾; es muß aber in Hinsicht auf die primitiven Untersuchungsmethoden jener Forscher überraschend erscheinen, daß auf ihre Arbeiten seitens neuerer Autoren ein so großes Gewicht gelegt worden ist.

Der erste, der diesen Prozeß systematisch untersuchte, war C. O. Weber⁴⁾, welcher seine klassischen Untersuchungen zu einer Zeit publizierte, in der noch sehr wenig von der Chemie des Kautschuks bekannt war. C. O. Weber's Theorie ist, wie bekannt, eine chemische und nimmt die Bildung einer Reihe von Additionsverbindungen an, wobei die Menge des in Verbindung getretenen Schwefels von 2,5 bis zu 32 Proz. variiert. Die Tatsache, daß während des ganzen Vorganges nur wenig oder gar kein H₂S abgegeben wird, wurde von C. O. Weber als hinlänglicher Beweis für die

einfach additive Natur der Reaktion angesehen. Bei fortgesetztem Erhitzen von Hartgummimischungen jedoch erhielt C. O. Weber gegen 38 Proz. gebundenen Schwefel und gleichzeitig wurde eine gewisse Quantität von H₂S abgegeben. Die von C. O. Weber erhaltenen Vulkanisationskurven zeigen mehrere deutliche Richtungsänderungen oder „Knicke“ in ihrem Verlauf. C. O. Weber selbst konnte keine befriedigende Erklärung dafür geben, doch schien er zur Annahme geneigt zu sein, sie eher als Merkmale einer physikalischen als einer chemischen Natur des Vulkanisationsproduktes anzusehen.

Seit C. O. Weber's Untersuchungen wurden bis in die letzten Jahre hinein unsere Kenntnisse über den Vulkanisationsprozeß nur wenig bereichert; erst S. Axelrod⁵⁾ versuchte auf Grund einiger Versuche über die Wirkung einer der Vulkanisation vorhergehenden mechanischen Bearbeitung des Kautschuks die „Knicke“ in C. O. Weber's Kurven dahin zu erklären, daß er ihre Entstehung einer kombinierten physikalischen und chemischen Einwirkung zuschrieb;

¹⁾ Uebersetzt von J. Matula (Wien).

²⁾ J. Minder, Gummi-Ztg. 14, 247 (1900).

³⁾ J. B. Höhn, Gummi-Ztg. 14, 17 u. 33 (1899).

⁴⁾ C. O. Weber, Koll.-Zeitschr. 1, 33 u. 65 (1906).

⁵⁾ S. Axelrod, Gummi-Ztg. 24, 352 (1909).