

## Zusammenfassung:

1. Die Rotfärbung, welche Zinnchlorür mit Platinlösung hervorruft, ist nicht durch die Bildung von Platinchlorür bedingt; sie wurde erkannt als kolloides Platinmetall, das durch Schutzkolloide wie Zinnchlorid und seine kolloiden Hydrolysenprodukte in dieser ungewöhnlich feinen Verteilung sich für eine Zeit festhalten läßt, ohne dieselben aber sofort in das braune Kolloid übergeht.

2. Das rote kolloide Platin wurde auch durch ein anderes Reduktionsmittel, nämlich Phosphorlösung bei Gegenwart eines anderen Schutzkolloids, nämlich Gelatine, erhalten, ihre Identität durch Absorptionsspektrum festgestellt.

3. Die schokoladenbraune Fällung, welche durch Hydrolyse des entstehenden Zinnchlorids in der roten Lösung sich bildet, erwies sich entgegen bisheriger Annahme nicht als eine

Verbindung von Zinnesquioxid und Platin-suboxyd, sondern als das Analogon des Cassius'schen Goldpurpurs, als ein Gemenge von Zinnsäure und Platinmetall in wechselndem Verhältnis je nach den Versuchsbedingungen. Der Platin„purpur“ hat die analogen chemischen Eigenschaften des Goldpurpurs.

4. Als neue Eigenschaft wurde die Löslichkeit in Essigester und Aether erkannt und das Verhalten dieser Lösungen untersucht.

5. Die Ditte'sche Reaktion der Rotfärbung von Silbernitrat durch Stannonitrat wurde entgegen seiner Annahme nicht als eine Verbindung des Silberoxyds bzw. -suboxyds der Zinnsäure, sondern als analoge Bildung eines Silber„purpurs“ erkannt.

Herrn Dr. Ing. F. Martin danke ich bestens für die zuverlässige Ausführung einiger quantitativer Bestimmungen.

## Ueber kolloides Zirkoniumsilizid.

Von E. Wedekind.

(Eingegangen am 1. Oktober 1910)

(Dritte Mitteilung<sup>1)</sup> über die Darstellung von Hydrosolen durch Anätzung.)

Die Herstellung von kolloiden Stoffen durch chemische Zerstäubung mit Säuren, die ich beim Zirkonium<sup>2)</sup> und beim Thorium<sup>3)</sup> beschrieben habe, stellt gewissermaßen ein Spezialverfahren der allgemeinen Arbeitsweise dar, welche H. Kužel<sup>4)</sup> in seinen Patenten zur Gewinnung von kolloiden Metallen niedergelegt hat; dieselbe besteht bekanntlich darin, daß die bereits auf mechanischem Wege sehr fein verteilten Materialien abwechselnd so lange mit sauren und alkalischen Reagenzien angeätzt werden, bis sie in den kolloiden Zustand übergegangen sind.

Ich habe nun diese Anätzmethode, welche sich meistens gut bewährte bei Elementarstoffen, die gegen Säuren bzw. Alkalien relativ widerstandsfähig sind, auf einfache Verbindungen der seltenen Metalle mit Silizium bzw. Bor angewandt. Diese Silizide und Boride haben durchweg metallischen Charakter, zeichnen sich durch ziemliche Widerstandsfähig-

keit aus und sind zum Teil relativ leicht zugänglich. Als besonders geeignetes Objekt erwies sich zunächst das Zirkoniumsilizid  $ZrSi_2$ . Dieses Silizid ist schon von O. Höning Schmidt<sup>5)</sup> beschrieben worden; ich selbst habe vor längerer Zeit über Versuche berichtet, ein Zirkonsilizid  $ZrSi$  durch Einwirkung von freiem Silizium auf Zirkonoxyd bei den Temperaturen des elektrischen Lichtbogenofens darzustellen<sup>6)</sup>. Die nähere Untersuchung hat inzwischen ergeben, daß das auf elektrothermischen Wege erhaltene Produkt im wesentlichen nach der Formel  $ZrOSi$  zusammengesetzt ist, also ein Zirkonoxysilizid darstellt.

Am besten gewinnt man das Zirkonsilizid  $ZrSi_2$  durch Einwirkung von überschüssigem Silizium auf Zirkonkaliumfluorid  $K_2ZrF_6$  im elektrischen Ofen. Da der Ofen, welcher mir seinerzeit zur Verfügung stand, nur kleine Materialmengen zu verarbeiten gestattete, so wandte ich mich an die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M., welche mir in liberaler Weise ihre großen elektrischen Oefen zur Verfügung stellte. Hier konnte ich größere Mengen des Silizides dar-

<sup>1)</sup> Diese Mitteilung erscheint gleichzeitig in der Festschrift zum van Bemmelen-Jubiläum.

<sup>2)</sup> Koll.-Zeitschr. 2, 289 (1908).

<sup>3)</sup> E. Wedekind und H. Baumhauer, *ibid.* 5, 191 (1909); inzwischen ist auch die Kolloidisierung des Titanmetalles gelungen.

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu den Aufsatz von A. Lottermoser in der Chem.-Ztg. 1908, Nr. 25.

<sup>5)</sup> Monatsh. f. Chem. 27, 1074.

<sup>6)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 3932 (1902).

stellen<sup>7)</sup>, und zwar in sehr schön kristallisierter Form<sup>8)</sup>. Die Reinigung erfolgte durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge (um das ungebundene Silizium zu entfernen) sowie durch längere Behandlung mit verdünnter Salzsäure (um das aus dem Tiegel- und Elektrodenmaterial stammende Eisen zu entfernen). Das Eisen völlig zu eliminieren, war nicht möglich; indessen führten die Analysen im wesentlichen zur Formel  $ZrSi_2$ . Das spezifische Gewicht des gereinigten Produktes<sup>9)</sup> ergab sich zu 4,87 (Hönigschmidt gibt 4,86 an). Es sei noch bemerkt, daß man Silizid auch direkt aus den Komponenten darstellen kann, und zwar ohne Hilfe des elektrischen Lichtbogens, durch Erhitzen des auf  $ZrSi_2$  berechneten Gemenges der Komponenten<sup>10)</sup> in völlig evakuierten Porzellanröhren auf ca. 1000°; das Rohprodukt enthält nur Spuren von ungebundenem Silizium und zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 62,48 Proz. Zr an (berechnet für  $ZrSi_2$  61,55 Proz. Zr).

#### Das Hydrosol des Zirkoniumsilizides.

Das zerkleinerte Material wurde tagelang in einer Kugelmühle gemahlen; das so gewonnene feine Pulver wurde dann abwechselnd mit verdünnten Säuren und Alkalien bei Temperaturen zwischen 50 und 60° behandelt, und zwar unter andauerndem starken Turbinieren. Jede saure und alkalische Behandlung dauerte ungefähr einen Tag; die betreffende Flüssigkeit wurde jedesmal abgegossen und durch reines Wasser ersetzt. Schließlich geht das Silizid kolloid gelöst durch das Filter; die Lösung ist schwarzbraun gefärbt, setzt nach einigem Stehen gröbere Teile ab und erscheint dann im durchfallenden Lichte braun, im auffallenden Lichte grau-opaleszierend; unter dem Mikroskop erscheint ein Tropfen der Lösung vollkommen einheitlich. Erst mit Hilfe des Ultramikroskopes erkennt man die Inhomogenität der Lösung: Herr Dr. Siedentopf, Jena, hatte die Freundlichkeit, mir die folgenden Beobachtungen zur Verfügung zu stellen:

Die untersuchte Lösung war 0,0076 prozentig und zeigte im unverdünnten und un-

filtrierten Zustande sehr stark leuchtende gelbliche bezw. weiße Teilchen, deren Anzahl 3—5 in  $2590 \mu^3$  betrug. Die Beugungsscheibchen waren deutlich ausgedehnt; anscheinend hingen mehrere Teilchen zusammen.

Die Untersuchung des Zirkonsilizidhydrosols im elektrischen Potentialgefälle (mit Spannungen von 18—24 Volt) ergab folgendes: Die Teilchen werden von der Kathode abgestoßen; nach kurzer Zeit ist der Kathodenraum vollständig entfärbt und schwarze Wolken wandern zur Anode. Die Zirkonsilizidteilchen sind also negativ geladen im Gegensatz zu den Hydrosolen des Zirkoniums und Thoriums, welche zur Kathode übergeführt werden. Tatsächlich kann man Zirkonium- und Zirkoniumsilizidhydrosole gegenseitig ausflocken durch Mischen der betreffenden Lösungen (wozu natürlich, wie fast immer in solchen Fällen, ein gewisses Konzentrationsoptimum erforderlich ist); nach einer Stunde ist in der Regel die Koagulation vollständig.

Im übrigen ist das kolloide Zirkoniumsilizid sehr beständig: Lösungen, die in gut schließenden Flaschen aufbewahrt wurden, hielten sich schon mehr als zwei Jahre (abgesehen von einem allmählich entstehenden Bodensatz, der natürlich unvermeidlich ist). Auch gegen Elektrolyte verhält sich das Zirkonsilizidhydrosol anders als die Sole des Zirkoniums und Thoriums; dies zeigte sich hauptsächlich in einer relativ großen Beständigkeit gegen alkalische Agenzien, welche kolloides Zirkonium und Thorium sofort zur Koagulation bringen. Die verschiedene zeitliche Wirkung einiger Elektrolyte gegen das Sol des Zirkonsilizides ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen:

KOH (bei Zimmertemperatur): beginnt erst nach  $\frac{1}{2}$  Stunde einzuwirken (sehr feine Flöckchen); bei 80° tritt dieser Effekt schon nach wenigen Minuten ein.

$Na_2CO_3$ : wirkt erst nach längerem Stehen.

$Na_2SO_4$ : nach 10—20 Minuten Bildung zarter Flöckchen.

$NH_4Cl$ : wirkt fast augenblicklich; das Gel setzt sich aber erst nach längerer Zeit in kleinen Flocken ab; bei Gegenwart von Alkali tritt die Fällung schneller und in größeren Flocken ein.

HCl (bei Zimmertemperatur und in der Wärme): nach  $\frac{1}{2}$  Stunde sehr feine Flocken, vollständig indessen erst nach mehreren Stunden.

HBr und H.I.: wirken langsamer, ebenso  $K_2CrO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  und  $K_4Fe(CN)_6$ .

<sup>7)</sup> Es wurde mit Strömen von 600—700 Amp. gearbeitet.

<sup>8)</sup> Das Silizid bildet prächtige metallglänzende kristallinische Stücke.

<sup>9)</sup> Das Rohprodukt zeigte eine niedrigere Dichte (3,45).

<sup>10)</sup> Ueber das benützte Zirkoniummetall vgl. E. Wedekind und S. J. Lewis, Studien über das elementare Zirkonium, Ann. d. Chem. 371, 374 (1910).

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ : nach mehreren Stunden ziemlich große Flocken.

$\text{CaCl}_2$ : nach mehreren Stunden vollständige Koagulation (in kleinen Flocken).

$\text{MgSO}_4$ : wirkt erst nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde, nach mehreren Stunden ist aber die Koagulation vollständig, und zwar in großen Flocken.

$\text{FeCl}_3$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ : nach längerem Stehen sehr feinverteilter Niederschlag.

Auch durch Gefrieren der Zirkonsilizidlösung (in einer Kältemischung) kann man Koagulation bewirken; die gefrorene Masse ist wasserhell und verändert beim Auftauen ihr Aussehen nicht. Eine kolloide Zirkoniumlösung verhält sich insofern anders, als die gefrorene, ziemlich klare Masse beim Schmelzen wieder braun wird und nur eine ganz geringe Koagulation erkennen läßt. Hingegen verhält sich das Thoriumhydrosol wie kolloides Zirkonsilizid<sup>11)</sup>.

<sup>11)</sup> Vgl. Koll.-Zeitschr. 5, 191 (1909).

Die relativ leichte Gewinnung des oben beschriebenen Hydrosols des Zirkoniumsilizides durch die Anätzmethode dürfte deswegen von besonderem Interesse sein, weil sich hierbei zeigt, daß man auch einen gut kristallisierten Stoff durch völlige Zertrümmerung der Kristallindividuen und durch fortwährende Vergrößerung seiner Oberfläche — durch rein mechanische Mittel — in den amorphen und kolloiden Zustand überführen kann.

Die Untersuchung wird mit ähnlichen einfach zusammengesetzten Verbindungen fortgesetzt.

Meinem Assistenten Herrn Dr. H. Baumhauer, der mich bei dieser Arbeit eifrig unterstützte, danke ich auch an dieser Stelle für seine Mitwirkung.

Anorgan. Abteilung  
des Chemischen Universitäts-Laboratoriums.

Straßburg i. E., im September 1910.

## Ueber den Einfluß der Temperatur auf den Brechungsindex von Eiweiß.

Von Amedeo Herlitzka.

(Physiologisches Institut in Turin)

(Eingegangen am 2. September 1910)

Im 4. Hefte des VI. Bandes dieser Zeitschrift ist eine Abhandlung von Walter Frei „Ueber den Brechungsindex der Kolloide“ erschienen. In derselben beschäftigt sich der Verfasser vorzugsweise mit dem Einflusse der Temperatur auf die Aenderung des Brechungsexponenten des Serums und mit dem Einflusse der Ionen auf den Brechungsindex des Gelatins und Albumins. Was letztere Reihe von Versuchen anbetrifft, so möchte ich an dieser Stelle darauf aufmerksam machen, daß ich vor ungefähr vier Jahren ziemlich ausgedehnte Untersuchungen veröffentlicht habe<sup>1)</sup>, die offenbar dem Verfasser unbekannt geblieben sind, obwohl dieselben nicht nur auf italienisch, sondern auch auf französisch zum Drucke gelangten, und durch diesen Umstand zweimal im „Bioch. Centralblatt“ referiert wurden. Ich vermute, daß Frei die betreffende Abhandlung nicht gekannt hat, nicht nur deshalb, weil er dieselbe nicht erwähnt, was bei einer vorläufigen Mitteilung fast selbstverständlich ist,

<sup>1)</sup> A. Herlitzka, Biologica I, 1907, und Archives Ital. de biologie 1907.

sondern auch wegen der Form, in der er seine Versuchsergebnisse und seine Zahlen mitteilt. Das Hauptergebnis meiner Untersuchungen läßt sich nämlich in den zwei folgenden Sätzen zusammenfassen: 1. Der Brechungsindex der Mischungen der Eiweißlösungen und der Elektrolyten (wenn die Fällungsgrenzen nicht erreicht werden) läßt sich aus der Summe der partiellen Brechungsexponenten der Eiweißlösung und der Salzlösung nach der Formel von Lorentz-Lorenz berechnen. 2. Bei Erreichung der Fällungsgrenzen des Eiweißes, und zwar bei Bildung von bei der einfachen Verdünnung irreversiblen Fällungen beobachtet man eine Aenderung des Brechungsvermögens der Lösungen.

Da die Formel von Lorentz-Lorenz bekanntlich

$$G \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{1}{D} = \sum g \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

ist, so muß man aus dem ersten der obigen Sätze schließen, daß es notwendig ist, den Brechungsindex nicht nur der Eiweißlösung, sondern auch der Salzlösung und außerdem