Es sind dies vorderhand zwei Beispiele für ein Verhalten von substantiven Farbstoffen, das vorher nicht bekannt war. Ich bezweifle nun keineswegs, daß noch verschiedene derartige Produkte ähnliche Erscheinungen zeigen werden, und hoffe ich in der Folge weiter darüber berichten zu können. Aus diesen wenigen Beobachtungen ist aber zu entnehmen, daß der Gehalt der substantiven Farbstoffe an Elektrolyten keine so einfache Rolle spielt, als bisher angenommen wurde, und daß man denselben durchaus nicht nur als indifferente Verunreinigung aufzufassen hat. Man darf nicht vergessen, daß diese Salze, wenn ich recht unterrichtet bin, im großen zur Ausflockung oder Aussalzung, wie man sich in der Technik auszudrücken pflegt, der Farbstoffe aus ihren Lösungen dienen. Diese Operation beruht auf rein physikalischer Wirkung des zugesetzten Elektrolyten und ist in

ihren letzten Konsequenzen noch keineswegs vollkommen aufgeklärt. Es wäre daher durchaus wichtig, wenn sich die maßgebenden Stellen gerade mit diesem Problem beschäftigen würden, und ich glaube, daß intensivere Bearbeitung dieses Gebietes nicht nur theoretisch interessante Tatsachen zutage fördern würde, sondern auch der Technik wertvolle Aufklärungen zu geben vermöchte.

Im übrigen haben diese Untersuchungen, besonders aber die mit dem Baumwollrot angestellten, merkwürdige Uebereinstimmungen mit den Seifenlösungen ergeben. Wir haben hier einen Fall vor uns, in welchem die Struktur der Gallerte durchaus nicht mit der Bütschli'schen Anschauung vom wabenartigen Aufbau derartiger Gebilde in Einklang zu bringen ist.

Zur Optik disperser Systeme, I.

Von J. Lifschitz (Zürich).

(Eingegangen am 1. Dezember 1917.)

Die optischen Eigenschaften disperser Systeme sind bisher nur wenig allgemein erforscht worden. Systematische Untersuchung erfuhren überhaupt nur einige wenige Klassen von Kolloiden, wie vor allen Dingen die Metallhydrosole, auf deren interessante Farbverhältnisse schon M. Faraday aufmerksam wurde. Dagegen liegen eine große Anzahl interessanter Einzelbeobachtungen an den verschiedensten Dispersoiden vor, die zeigen, daß der kolloide Zustand jedenfalls einen bedeutenden optischen Einfluß ausüben kann. Auch die neueren Arbeiten The Svedberg's und N. Pihlblad's¹⁾, die so prinzipiell bedeutsames Material zur experimentellen Grundlegung der Atomistik erbrachten, haben zwar eine Reihe sehr wertvoller Beobachtungen zu unserem Thema gefördert, aber eher die Mannigfaltigkeit der Faktoren, die die optischen Eigenschaften der Kolloide bestimmen, beleuchtet, als allgemeine Gesetzmäßigkeiten aufgedeckt. So zeigte es sich z. B., daß die Beziehungen zwischen Farbe und Dispersitätsgrad bei „Emulsoiden“ vielfach ganz andere waren, als bei „Suspensoiden“, ohne daß eine Erklärung dieses Unterschiedes gegeben werden konnte²⁾.

Die Tatsache, daß der kolloide Zustand, der ja als ein allgemein möglicher aller Stoffe angesehen werden muß, so mannigfache, optisch wirksame Faktoren birgt, nötigt — bei der stets wachsenden Bedeutung optischer Methoden für rein chemische Probleme — zur systematischen Erforschung der optischen Eigenschaften disperser Systeme. Erst wenn diese genauer bekannt sind, wird es offenbar möglich sein, einwandfrei die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und optischen Eigenschaften zu ermitteln. Denn die Anwesenheit, wenn auch geringer Mengen, kolloider Substanz in anscheinend und überwiegend molekulardispersen Systemen ist vielfach nicht sicher auszuschließen. Änderungen der äußeren Bedingungen, z. B. des Mediums, bei echt gelösten Stoffen können mindestens in gewissem Grade kolloide Zustandsänderungen mitbewirken. Schon geringe Mengen allfällig anwesender disperser Phase und deren Zustandsänderungen können aber unter Umständen erhebliche optische Effekte zeitigen.

Zudem sind aber zahlreiche Stoffe überhaupt nur polydispers in Lösung zu bringen, ihre optischen Eigenschaften also nur im dispersen flüssigen System zu untersuchen; und schließlich wäre es von Interesse, die optischen Eigenschaften adsorbierter Stoffe kennen zu lernen, was ebenfalls eine Kenntnis der Verhältnisse bei Kolloiden voraussetzen scheint.

¹⁾ The Svedberg, Die Existenz der Moleküle (Leipzig 1912); weitere Literatur daselbst. N. Pihlblad, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 471 (1917), und frühere Mitteilungen.

²⁾ Vgl. K. Voigt, Koll.-Zeitschr. 15, 84 (1914).

Während aber die optischen Einflüsse des Drucks, der Temperatur, des Aggregatzustandes und Mediums bei unveränderlicher Konstitution mehrfach erfolgreich studiert worden sind, ist derjenige des kolloiden Zustandes bis vor kurzem kaum sonderlicher Beachtung von physiko-chemischer Seite gewürdigt worden. Erst in den letzten Jahren ist seine Bedeutung für die Beurteilung der Chromoisomerieerscheinungen und der Farbumschläge von Indikatoren betont und diskutiert worden³⁾. Ohne dem Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen⁴⁾, interessanten Diskussion vorgreifen zu wollen, darf vielleicht bemerkt werden, daß das vorliegende experimentelle Material noch zu dürftig erscheint, um ihr einen anderen Erfolg zu sichern als denjenigen wertvollster Anregung. Es darf dies umso mehr ausgesprochen werden, als ja die beteiligten Forscher selbst die Notwendigkeit, weiteren Fortschritt experimentell zu suchen, erkannt haben, wie ihre eigenen neuen Versuchsreihen bezeugen.

Gerade deshalb scheint es aber angezeigt, die Möglichkeiten auf experimentellem, speziell optischem Wege der Lösung des umstrittenen Problems, das durch die Gegenüberstellung: „Farbe und Dispersität“ umschrieben wurde, zu finden, kritisch zu beleuchten.

Die optischen Konstanten der Kolloide einerseits, ihre Dispersitätsverhältnisse und Zustandsänderungen andererseits sind zwar leicht festzustellen und zu verfolgen, dafür ist es aber um so schwieriger, die ursächlichen Zusammenhänge zwischen den beobachteten optischen und dispersoidchemischen Daten aufzudecken. So ist in dem erwähnten Falle der Indikatorumschläge das gleichzeitige Auftreten eines Tyndallkegels keineswegs beweisend dafür, daß der optische Effekt — etwa von Wasserstoffionenzusatz — auf Dispersitätsänderungen zurückgehen muß. Das Nichtauftreten eines Tyndalleffektes wäre, wie Wo. Ostwald mit Recht betont, ebensowenig ein Beweis dafür, daß der erwähnte Effekt nicht auf Dispersitätsänderungen zurückgehen kann.

Das Problem spitzt sich offenbar darauf zu, ein Kriterium zu finden, das die dispersoiden Faktoren für das Zustandekommen eines beobachteten Absorptionsspektrums z. B. von den

rein konstitutiven zu trennen erlauben möchte. Die Möglichkeiten, ein solches Kriterium zunächst auf rein optischem Wege zu finden, mögen hier kurz geprüft werden.

Daß die ultramikroskopische Beobachtung hierfür wenigstens vorläufig versagen muß, geht bereits aus dem eben behandelten Beispiele hervor. Aber auch die Untersuchung der Lichtabsorption bei Kolloiden dürfte kaum zu dem gewünschten Ziele führen.

Setzen wir das Dispersionsmittel als durchlässig und chemisch indifferent voraus, so sind für die konsumptive Absorption eines Dispersoids mindestens folgende fünf Faktoren maßgebend:

1. Die chemische Natur der dispersen Phase.
2. Deren Konzentration (in irgend einem passenden Maße gemessen).
3. Der Dispersitätsgrad.
4. Die Teilchengestalt.
5. Die innere Struktur und Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen.

Es muß aber betont werden, daß die chemische Indifferenz des Mediums eine rein vorläufige, keineswegs auch nur häufig erfüllbare Voraussetzung darstellt, die nur zur Vereinfachung eingeführt worden ist. Von den aufgeführten Faktoren enthält 1. den konstitutiven Anteil, 2. ist wenigstens einigermaßen zu übersehen, nachdem schon The Svedberg und kürzlich N. Pihlblad⁵⁾ zeigen konnten, daß mindestens verdünntere Sole dem Beer'schen Gesetze gehorchen. Die Faktoren 3—5 aber sind in ihren Einflüssen kaum zu trennen. Die Gestalt und innere Struktur der Kolloidteilchen werden sich schon bei fortschreitender spontaner Koagulation ändern müssen; bei erzwungener wird überdies die Oberflächenbeschaffenheit noch besondere Modifikation erfahren. Es erscheint darüber hinaus, streng genommen, auch nur in ganz bestimmten Fällen möglich, Serien von dispersen Systemen mit gleicher disperser Phase und gleichem Dispersionsmittel herzustellen, die sich nur hinsichtlich ihres Dispersitätsgrades unterscheiden.

Die Kolloidteilchen verschmelzen nämlich bekanntlich nicht nur bei der Koagulation nur selten zu homogenen, geometrisch ähnlichen, größeren⁶⁾, ihre Beschaffenheit ist vielmehr allgemein abhängig von der Darstellungsmethode des betr. dispersen Systems. Nur hierdurch

³⁾ Vgl. Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 10, 97 (1912); A. Hantzsch, Koll.-Zeitschr. 15, 79 (1914); H. R. Krüy u. J. M. Kolthoff, Koll.-Zeitschr. 21, 22 (1917).

⁴⁾ Gemäß freundlicher Privatmitteilung von Herrn Prof. Wo. Ostwald an den Verfasser.

⁵⁾ The Svedberg u. N. Pihlblad, loc. cit.

⁶⁾ Vgl. R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1912), besonders S. 99 ff. (Metallsol), S. 252 (Gelatine).

kann die Existenz von α - und β -Zinnsäurekolloiden⁷⁾, oder die Verschiedenheit der Eisenoxydhydrosole⁸⁾ von Th. Graham und Péan de St. Gilles erklärt werden. R. Zsigmondy hat ferner gezeigt, daß blaue Goldsole sowohl höher als niedrig-dispers sein können als rote. Derselbe Forscher stellte überdies vor kurzem fest⁹⁾, daß bei der Koagulation kleinere Ultramikronen sich bei genügender Annäherung aneinanderlagern, ohne zu verschmelzen, und es ist sehr wahrscheinlich, daß auch die Submikronen in ähnlicher Weise lockere Verbände von Amikronen darstellen können, die immer noch weit von lekularen Dimensionen entfernt sein könnten.

Verhältnisse dieser Art haben es bekanntlich unmöglich gemacht, auf Grund der wohl-durchdachten Theorien von Mie, Steubing, Gans usw. auch nur die optischen Verhältnisse bei Metallsolen völlig zu beherrschen. Ebenso erklärt sich die von K. Voigt¹⁰⁾ hervorgehobene Ungültigkeit der Farbe-Dispersitätsregel bei den Farbstoffemulsionen Pihlblad's im Gegensatze zu der Suspension von Anilinblau 2B desselben Forschers. Es mag natürlich mitunter der Einfluß der reinen Dispersitätsänderung denjenigen der übrigen Faktoren bedeutend übertreffen — im allgemeinen ergibt sich aber zweifellos, daß der Dispersitätsgrad allein ein Kolloid mit vorgegebener disperser Phase und Dispersionsmittel optisch überhaupt nicht exakt bestimmt. Die bisher ermittelten Beziehungen zwischen „Farbe und Dispersitätsgrad“ schildern also vielmehr den optischen Gesamteffekt mindestens dreier variabler Faktoren, deren Anteile nicht zu trennen oder zu übersehen sind.

Diese häufig unberücksichtigte Tatsache ist übrigens nicht der einzige Mangel der meisten bisher durchgeführten Untersuchungen über die Lichtabsorption in Kolloiden. Außer dem Einflusse des Dispersionsmittels scheint vielfach die Rolle der Lichtzerstreuung oder besser der konservativen Dämpfung, für das Spektrum disperser Systeme unterschätzt zu werden. Bei hochdispersen Metallsolen ist die „Strahlungsabsorption“ allerdings klein, wächst aber immer-

hin rasch mit fallender Dispersität. Es hat sich aber gerade in diesem Falle gezeigt, daß sie in charakteristischer Weise von der Wellenlänge abhängt, und insbesondere das Maximum der Strahlung nach Steubing¹¹⁾ nicht mit dem Maximum der konsumptiven Absorption zusammenfällt. Wie die Strahlungskurve bei anderen Solen, wie sie speziell im Ultraviolett verläuft, ist vorläufig weder theoretisch noch experimentell ermittelt. Das Absorptionsspektrum eines jeden Kolloids muß aber offenbar in die Partialkurven für konsumptive und konservative Undurchlässigkeit zerlegt werden, ehe mit Sicherheit eine Herausschälung des konstitutiven Anteils an beiden möglich ist.

Die experimentellen Aufgaben einer Absorptionsspektroskopie der Kolloide sind danach ebenso bedeutend wie schwierig. Die bisherigen Untersuchungen haben aber gelehrt, daß die optischen Eigenschaften disperser Systeme und die Effekte kolloider Zustandsänderungen kaum sehr charakteristisch verschieden sind von denjenigen konstitutiver Faktoren. Selbst die oft hervorgehobene außerordentliche Farbünterschiedlichkeit kolloider Lösungen ist auf spezielle Klassen derselben beschränkt und überragt meist diejenige der stärkstabsorbierenden echten Lösungen nicht allzu weitgehend. Ist dies aber der Fall, so wird es selbst bei einer so gründlichen Kenntnis der Lichtabsorption in Kolloiden, wie sie erst lange und schwierigste Arbeiten der Zukunft bringen können, kaum möglich sein, immer eindeutig zu unterscheiden, ob und in welchem Ausmaße der kolloide Zustand oder die Konstitution der dispersen Phase das Spektrum eines vorgegebenen Systems bedingen müssen.

Ganz ähnliches läßt sich bezüglich der Änderungen des Drehungsvermögens von Solen optisch aktiver Stoffe geltend machen. Wenn E. Navassart¹²⁾ in seiner so hochinteressanten Studie über die spezifische Drehung polydisperser Tanninsole schließt, daß dieselbe eine Funktion des „Dispersitätsgrades“ ist, so ist das nur mittelbar richtig. Welche auch die Formart der Tanninteilchen sei, jedenfalls befindet sich das Tanninmolekül in ihnen unter so andersartigen Verhältnissen als in echter Lösung, daß die veränderte optische Aktivität vollauf und rein chemisch erklärt werden kann.

⁷⁾ Vgl. W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 64, 368. Die Individualität beider Modifikationen bleibt in den kolloiden Lösungen derselben, ja sogar bei geeigneter Koagulation, erhalten; siehe auch R. Zsigmondy, loc. cit. 168 ff.

⁸⁾ Vgl. R. Zsigmondy, loc. cit. 179.

⁹⁾ R. Zsigmondy, Göttinger Nachr. mathem.-phys. Klasse 1917, 1—43.

¹⁰⁾ K. Voigt, loc. cit.

¹¹⁾ W. Steubing, Drude's Annalen [4] 26, 329 (1908); siehe auch G. Mie, Koll.-Zeitschr. 2, 129 (1907).

¹²⁾ E. Navassart, Koll.-Zeitschr. 12, 97 (1913); Kolloidchem. Beih. 5, 299 (1914).

Die spezifische Drehung wird nicht nur vom Medium und Aggregatzustand, sondern, und zwar besonders empfindlich, auch von feinen chemischen Veränderungen (Assoziation, Solvatisation, Komplexbildung usw.) beeinflusst. Schon allein die Tatsache, daß die Tanninmoleküle im Kolloidteilchen voneinander in echter Lösung aber nur von den Molekülen des Mediums beeinflusst werden, muß daher zu optischen Verschiedenheiten Anlaß geben. Natürlich ist hier das experimentelle Material erst recht viel zu dürftig um Diskussionen zu erlauben, aber sicher sind auch hier die sekundären, nicht zu isolierenden Einflüsse einer Dispersitätsänderung sehr zahlreich und wirkungsvoll, während die optischen Effekte vorläufig noch weniger charakteristisch erscheinen als bei der Lichtabsorption.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei dem Brechungsvermögen der Kolloide. In den Ausdrücken $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ besitzen wir Funktionen von Dichte und Brechungsindex, die recht empfindlich von kleinen konstitutiven Änderungen beeinflusst werden, während sie von der Temperatur, dem Aggregatzustand und dem Lösungsmittel innerhalb gewisser Grenzen weitgehend unabhängig sind. Daß eine solche Unabhängigkeit auch gegenüber dem Zerteilungsgrade bestehen könnte, ist nach manchen Literaturangaben immerhin im Bereiche des Möglichen. So fand S. Walpole¹³⁾ sogar Konstanz des Brechungsindex selbst bei Gelatinesolen, die alle möglichen Elektrolyte enthielten, also doch wohl nicht isodispers sein sollten, R. Marc¹⁴⁾ ähnliche Verhältnisse bei Stärkezertheilungen verschiedener Dispersität. Endlich kommen R. Wintgen¹⁵⁾ in seiner reichhaltigen Zusammenfassung und G. Wiegner¹⁶⁾ in seinem kritischen Referat zu dem Schlusse, daß der Dispersitätsgrad nach allen bisherigen Erfahrungen ohne besonderen Einfluß auf die spezifische Refraktion sein dürfte.

Wenn wir diese Folgerung zu einer Arbeitshypothese verallgemeinern möchten, so soll damit natürlich weder behauptet werden, daß die Refraktion absolut unabhängig vom Zerteilungsgrade und seinen Begleiterscheinungen ist, noch ausgeschlossen werden, daß der Einfluß der Dispersität auf das Brechungsvermögen

bei vereinzelt Klassen von Kolloiden ein bedeutender sein kann. Dies wird aus theoretischen Gründen sogar ziemlich sicher z. B. bei den Metallsolen der Fall sein — aber gerade diese interessieren hier schon darum wenig, weil von konstitutiven Änderungen der dispersen Phase im gewöhnlichen Sinne bei ihnen kaum die Rede sein kann.

Die spezifische Refraktion ist überdies auch bei unveränderlicher Konstitution keine absolute Konstante, sie ändert sich z. B. mit der Temperatur und speziell mit dem Medium bei Lösungen etwas. Die Größenordnung dieser Änderungen ist aber — natürlich abgesehen von speziellen, z. T. noch nicht erschöpfend geklärten Fällen — eine ganz andere als diejenige bei konstitutiven. Ähnliches kann aber auch für das Verhalten der Refraktionen bei „Dispersitätsverschiedenheiten“ nach den bisherigen Erfahrungen erwartet werden. Ergibt sich dabei in ebenso empirischer Weise, wie bei molekular-dispersen Systemen, daß die Refraktion vom Dispersitätsgrade in ähnlich engbegrenzter Weise beeinflusst wird, wie von anderen rein physikalischen Faktoren, so kann das eingangs präzipierte Kriterium als gefunden gelten. Änderung der Lichtabsorption bei annähernd konstanter Refraktion würde auf rein kolloidchemische, bei gleichzeitiger entsprechend bedeutender Änderung der Refraktion aber auf konstitutive Ursachen zurückzuführen sein. Bei gleichzeitiger konstitutiver und kolloider Zustandsänderung würde ferner in dem Ausmaß der refraktometrischen Begleiteffekte ein, wenn auch zunächst rohes, Maß für den Anteil beider zu finden sein.

Es ist dabei zu beachten, daß zwar die in der Chemie geübte Berechnung der Refraktion aus Äquivalenten in der Nähe des Absorptionsbandes nicht mehr durchführbar ist, daß aber trotzdem n , und darum auch $\frac{n-1}{d}$ usw.

ihre bestimmten und relativ wenig variablen Werte behalten können. Allerdings mögen die Grenzen, innerhalb welcher sich die Refraktion im Absorptionsbande bei unveränderlicher Konstitution verschiebt, weiter zu stecken sein. Es wird aber einmal fast immer möglich sein, außerhalb des Bandes zu messen, andererseits die etwas anders gearteten Verhältnisse derartiger Fälle zu berücksichtigen.

Die physikalische Bedeutung der als Refraktion bezeichneten Ausdrücke kann für unsere Zwecke offenbar umso gleichgültiger sein, als sie uns immer nur rein empirisch brauchbare

¹³⁾ S. Walpole, Koll.-Zeitschr. 13, 241 (1913).

¹⁴⁾ R. Marc, Koll.-Zeitschr. 11, 195 (1911).

¹⁵⁾ R. Wintgen, Kolloidchem. Beih. 7, 251 (1915).

¹⁶⁾ G. Wiegner, Koll.-Zeitschr. 20, 7 (1917).

Größen darstellen, deren Wert lediglich darin begründet ist, daß sie jedenfalls durch konstitutive Aenderungen und Verschiedenheiten ganz anders numerisch beeinflußt werden als durch äußere physikalische Faktoren. Diese einseitige Unempfindlichkeit macht die Refraktion hier, wie auch sonst vielfach, zu einer brauchbaren Hilfsgröße.

Wir gelangen also zu dem Schlusse, daß die Untersuchung der Refraktion bei dispersen Systemen am ehesten zu dem eingangs darge-

stellten Ziele, Dispersität und Konstitution in ihren optischen Einflüssen zu trennen, führen könnte. Zur Prüfung und Begrenzung dieser Folgerung ist zunächst ein größeres experimentelles Material notwendig, zu dem in den nachfolgenden Mitteilungen beigetragen werden soll. Erst dann wird eine endgültige Diskussion möglich sein.

Zürich.

Chemisches Laboratorium der Universität.

Ueber kolloide Arsenate.

Von G. Klemp und J. v. Gyulay (Budapest). (Eingegangen am 18. Dezember 1917.)

In einer „Vorläufigen Notiz über kolloide Arsenate“¹⁾ haben wir über Gallerten berichtet, welche sich ergeben, wenn man zu Lösungen verschiedener Metallsalze Gemische von Essigsäure und Ammonsulfat zufügt.

Durch eine in dieser Zeitschrift erschienene Notiz, in welcher Herr Deiß gegen einen Eingriff in seine Vorrechte Verwahrung einlegt, und welche uns durch die Güte der Schriftleitung zukam, erhielten wir Kenntnis von der Arbeit des genannten Forschers, die sich auf Herstellung und Eigenschaft der Manganarsenatgallerte bezieht²⁾.

Der eine von uns sandte sofort behufs Klärung der Sachlage an Herrn Dr. E. Deiß ein Schreiben, worin wir uns, neben Anerkennung der Priorität bezüglich der Arbeit des Herrn Deiß über die Manganarsenatgallerte, unsere Arbeitsfreiheit in Betreff der in unserer obigen Notiz erwähnten übrigen Momente vorbehielten. Auf diesen Brief erfolgte keine Antwort und wir müssen daher annehmen, daß Herr Deiß mit dem Ausgleich der Angelegenheit in dem erwähnten Sinne einverstanden ist. Selbstredend haben wir die Manganarsenate aus unserer Versuchsreihe ausgeschaltet.

Die Ansprüche, welche der Weltkrieg an die Leistungsfähigkeit jedes einzelnen stellt, verhinderten uns an der intensiven Verfolgung des angebrochenen Themas. So sind wir augenblicklich nur in der Lage, über jene Ergebnisse zu berichten, welche wir bei der Untersuchung der Zinkarsenate erhielten.

Bei unseren Versuchen bedienten wir uns zunächst des tertiären Natriumarsenates, sowohl

in essigsaurer, wie auch in salzsaurer Lösung. Nach Kenntnisnahme der Deiß'schen Arbeit, verwendeten auch wir das zweifellos für diesen Zweck ungleich besser geeignete Kaliumdihydroarsenat.

Orientierende Versuche.

Wie wir bereits erwähnten, beobachteten wir den Gelzustand der Arsenate zunächst in Essigsäure und Ammonsalze enthaltenden Lösungen bei Einwirkung von tertiärem Natriumarsenat.

Es konnte uns damals weder die Rolle der Essigsäure noch diejenige der Ammoniumsalze genau bekannt sein. Es ergab sich demnach die Notwendigkeit, diese Frage klar zu legen. Es waren daher jene Bedingungen festzustellen, unter welchen Gallerten ohne Rücksicht auf deren Durchsichtigkeit, bei der von uns gewählten Versuchsanordnung überhaupt entstehen können.

Die Resultate der bezüglichen Versuche sind aus folgenden Beobachtungen ersichtlich.

Harte, d. h. zusammenhängende, eine Masse bildende Gallerten, welche beim Umkehren des Gefäßes nicht ausfließen, entstehen, wenn man zur Lösung eines Zinksalzes die Lösung eines primären (RH_2AsO_4), sekundären (R_2HAsO_4) oder eines tertiären (R_3AsO_4) Kalium-, Natrium- oder Ammoniumarsenates zufügt. Die entstehenden Gallerten sind jedoch nicht immer gleich durchsichtig. Während die mit primären oder Dihydroarsenaten erhaltenen Gallerten vollständig durchsichtig sind, erhält man bei Anwendung sekundärer oder tertiärer Arsenate entweder stark opalisierende oder gänzlich undurchsichtige Gallerten. Es ist jedoch möglich, auch mit den letzteren durchsichtige Gallerten darzustellen, wenn man mit den Arsenatlösungen

¹⁾ G. Klemp u. J. v. Gyulay, Koll.-Zeitschr. 15, 202 (1914).

²⁾ E. Deiß, Koll.-Zeitschr. 14, 139 (1914).