früher die Kontaktfedern oben auf dem Metronomgehäuse horizontal angebracht wurden, ist jetzt eine senkrechte Stellung der Federn gewählt

Fig. 230.

Kontaktstelle aus Fig. 228. $\frac{1}{8}$ wirl. Größe.

worden, weil dadurch ein Erlahmen und Zusammenkleben sicherer vermieden wird.

Ein Versagen dieses Unterbrechers ist auch ohne Anschalten eines elektrolytischen, zur Ab-

schwächung des Öffnungsfunkens dienenden Kondensators nicht zu befürchten, hätte aber in dem Moment der Eisabscheidung besonders wenig zu bedeuten. In diesem Augenblick wird der Experimentierende zur Stelle sein, was sonst bei diesem Unterbrecher nicht notwendig ist, und kann durch Verschieben der Kontaktstelle sofort den Fehler beseitigen.

Wer sich an das Arbeiten mit dem Metronomunterbrecher gewöhnt hat, wird die Nachteile des empfohlenen Druckknopfes nicht gering einschätzen. Jedenfalls ist letzterer, gleich dem Handrührer, weniger bequem und dabei unzuverlässiger in bezug auf gleichmäßiges Rühren.

Die beschriebenen Metronomunterbrecher werden vom Mechaniker G. Hildebrandt des Laboratoriums für angewandte Chemie, Leipzig, Brüderstraße 34, sowie von der Firma Otto Preßler, Leipzig, geliefert.

(Eingegangen: 4. Mai.)

WISSENSCHAFTLICHE ÜBERSICHTEN.

BERICHT ÜBER DIE ARBEITEN ÜBER KOLLOIDE.

1. Oktober bis 31. Dezember 1907.

Von A. Lottermoser.

V. Auger, Hydrosol des Arsens (Compt. rend. 145, 718 — 720). Wenn eine Lösung von Arsenchlorid in absolutem Alkohol langsam in eine auf -15° abgekühlte alkoholische Lösung von unterphosphoriger Säure gebracht wird, so entsteht unter mäßiger Temperatursteigerung, z. B. bis auf 0° , ein brauner Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet, selbst nach längerem Aufbewahren im Vakuum (höchstens zwei Monate) in verdünnter Alkalilauge mit brauner Farbe zu einem, in der Durchsicht klaren, in der Aufsicht getrübt erscheinenden Hydrosol löslich ist. Das Hydrosol gibt mit starkem Alkali und Alkohol Niederschläge, die in Wasser löslich sind. Säuren erzeugen dagegen das irreversible Gel. Es ist nicht möglich, das Alkali vollkommen zu entfernen, ebenso kann man das Hydrosol nicht ganz von einem Gehalte an Phosphor, welcher beim Erhitzen des festen Produktes als Phosphorwasserstoff abgegeben wird, befreien. Das Hydrosol enthält Arsen im elementaren Zustande, welches sich bei Luftzutritt in der alkalischen Flüssigkeit langsam zu arsenigsaurem Salze oxydiert.

Szilard¹⁾ ist es gelungen, einige Oxyde in Hydrosole überzuführen. Wenn aus verdünnten Thorium- resp. Zirkoniumnitratlösungen durch verdünntes Ammoniak gefälltes Thorium- resp. Zirkoniumoxyd mit Wasser fortgesetzt aus-

gewaschen und dekantiert wird, so setzen sich schließlich die Oxyde nicht mehr ab, sondern bilden eine milchartige Flüssigkeit, in der Ammoniak auch nicht einmal in Spuren nachzuweisen ist. Szilard bezeichnet die Hydrosole als elektrolytfrei, da auf 100 g des Ausgangsmaterials ungefähr 0,5 hl Waschwasser verbraucht wurden. Indessen, wenn man bedenkt, wie hartnäckig Elektrolyte gerade von Oxyden festgehalten werden, erscheint dem Referenten gerade dieser Nachweis noch nicht einwandfrei vom Verfasser erbracht worden zu sein. Die erhaltenen Hydrosole sind, gegen die Kohlensäure der Luft geschützt, haltbar, alle Elektrolyte fällen das Gel aus, selbst die Kohlensäure der Luft. Einige Hydrosole hat Szilard dann auf einem Wege, den vor ihm schon Arthur Müller¹⁾ benutzt hat, erhalten, indem er die reinen Oxyde in wasserhaltiger Form (oft auch die auf die oben beschriebene Weise gewonnenen Oxydhydrosole) in die Lösung ihrer Nitrate oder Chloride brachte, solange noch davon aufgenommen wurde. Er verwandelte so ThO_2 durch Erhitzen mit $Th(NO_3)_4$ - und $ThCl_4$ -Lösung, ZrO_2 durch $Zr(NO_3)_4$ -Lösung und UO_3 durch $UO_2(NO_3)_2$ -Lösung in reversible Hydrosole, die vollkommen klar auch im auffallenden Lichte und auch gegen kleine Elektrolytmengen beständig sind. Auch Hitze und Licht haben

1) Journ. de chim. phys. 5, 488 bis 494.

1) Ber. 39, 2857 (1906); Zeitschr. f. anorg. Chemie 52, 316 (1907); ref. Z. f. Elektroch. 14, 635.

keinen koagulierenden Einfluß. Dagegen führt eine größere Menge des Oxydes, als die Nitrat- resp. Chloridlösung aufzunehmen vermag, vollkommene Koagulation herbei. Dieses Gel löst sich nur schwierig oder gar nicht in neuen Mengen der Lösung des peptisierenden Elektrolyten auf. Leider fehlen irgendwelche quantitative Angaben vollständig.

Weiter hat dann Szilard¹⁾ gefunden, daß auch durch Hitze koagulierte Eiereiweiß in rein ausgewaschenem Zustande, ja selbst Keratin in beträchtlicher Menge von Lösungen von Thorium- resp. Uranyl nitrat aufgenommen, also peptisiert werden. Die entstandenen Hydrosole zeigen weder die Reaktion des Kations des peptisierenden Elektrolyten (Th^{+++} , UO_2^{++}), noch die des Eiweißes resp. Keratins. Merkwürdigerweise können einige Arten von Bakterien in diesen Flüssigkeiten leben, ja sogar wachsen. Eine mit seinem Oxyde oder Eiweiß gesättigte Lösung des peptisierenden Elektrolyten hat seine Fähigkeit, zu peptisieren, vollkommen verloren.

In einer dritten Mitteilung²⁾ zeigt Szilard, daß die peptisierende Wirkung von den oben erwähnten Salzen nicht nur auf ihre Oxyde beschränkt ist, sondern daß diese auch andere Oxyde peptisieren können. Es ist hiermit ein großer Spielraum der Darstellung von Hydrosolen gegeben. Es scheinen nun peptisierendes Kation und peptisiertes Oxyd im Hydrosol ganz verschiedene Funktionen auszuüben, denn es entstehen andere (isomere) Hydrosole, wenn man jene vertauscht. Bedingung für die Gewinnung dieser „heterogenen“ Hydrosole ist nur, daß die Oxyde in höchst gereinigter Form als „elektrolytfreie“ Hydrosole in die siedende Lösung der peptisierenden Nitrate, Chloride, Bromide usw. eingebracht werden, und daß ein Ueberschuß derselben über die Grenze der Aufnahmefähigkeit der Nitrate sorgfältig vermieden wird, weil sonst unfehlbar Koagulation eintritt. Ist eine der Komponenten gefärbt, so ist es auch das entstehende Hydrosol. Z. B. ist das durch Uranyl nitrat peptisierte Thoriumoxyd schön rot gefärbt, und zwar merkwürdigerweise um so intensiver, je mehr ThO_2 es enthält, während ein Ueberschuß von $UO_2(NO_3)_2$ die Farbe nicht vertieft. Szilard hebt hervor, daß die Hydrosole nicht die Reaktionen der Elemente, aus denen sie sich zusammensetzen, zeigen; offenbar ist damit gemeint, daß die Reaktionen der Kationen nicht vorhanden sind. Durch Dialyse lassen sich Stoffe aus den Hydrosolen entfernen. Bringt man nun zu einer solchen peptisierten Flüssigkeit einen neuen Elektrolyten, der auch imstande ist, zu peptisieren, hinzu, so übt dieser keinen Einfluß aus und behält seine

Ionenreaktionen bei. Auch in dieser Arbeit fehlen, ebenso wie in den früheren, alle zahlenmäßigen Angaben. Ehe sich daher weitere Schlüsse über die Natur der Hydrosole und den Zusammenhang derselben mit schon bekannten Hydrosolen ziehen lassen, müssen weitere Untersuchungen über dieselben erst abgewartet werden. Vorläufig sind die Untersuchungen rein präparativer Art.

Neuberg¹⁾ ist es gelungen, kolloide Erdalkalisalze zu gewinnen. Frisch gebrannter, gepulverter Kalk löst sich in Methylalkohol auf, und diese Lösung gibt mit Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure gelatinöse Niederschläge von Gips bzw. oxalsaurem oder phosphorsaurem Kalk. Leitet man in die Kalklösung Kohlendioxyd ein, so resultiert eine völlig klare, viskose Lösung von Calciumcarbonat, die sich bis zur Konsistenz dicken Kollodiums einengen läßt und dann zu einer Gallerte erstarrt, die sich in Methylalkohol und einer ganzen Reihe anderer organischer Lösungsmittel auflöst. Eine Suspension von CaO in Methylalkohol gibt bei langer Behandlung mit Kohlendioxyd eine feste Gallerte, die sich in organischen Lösungsmitteln, namentlich Methylalkohol, langsam löst. Auch Magnesiumoxyd löst sich in Methylalkohol, und diese Lösung zeigt das gleiche Verhalten Reagentien gegenüber wie die Lösung von CaO .

Eine umfangreiche Abhandlung von The Svedberg²⁾: Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen, behandelt zunächst kurz die Prinzipien der Darstellung kolloider Elemente, dann werden die von Svedberg ausgearbeiteten elektrischen Zersäubungsmethoden beschrieben³⁾. Quantitative Messungen des Zusammenhanges der Kolloidbildung (ermittelt durch die Gewichtsabnahme der Elektroden) mit der effektiven Stromstärke haben ergeben, daß die Kolloidbildung zunächst bei kleiner effektiver Stromstärke und oszillatorischer Entladung proportional mit dieser, dann aber langsamer wächst, um sich schließlich asymptotisch einem endlichen Grenzwerte zu nähern. Bei gleichen Stromstärken nimmt die Kolloidbildung mit steigender Kapazität (parallel geschaltete Leydener Flaschen mit veränderlicher Belegung) und zunehmender Dämpfung (bei intermittierenden Strömen) ab, mit steigender Selbstinduktion dagegen zu. Mit zunehmender Funkenlänge nimmt die Zerstäubung ab. Diese Gesetze gelten sowohl für Gleichstrom, als für oszillatorische Entladung. Von der größten Bedeutung für die Kolloidbildung durch elektrische Zerstäubung ist die Zersetzung des Dispersionsmittels. Diese nimmt zwar bei

1) Ber. d. Königl. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1907, 820 bis 821.

2) Nova acta regiae societatis scientiarum Upsaliensis [4], 2, Nr. 1, 1 bis 160.

3) Ber. 38, 3616 (1905); 39, 1705 (1906).

1) Journ. de chim. phys. 5, 495 bis 496.

2) Journ. de chim. phys. 5, 636 bis 646.

beiden Entladungsformen mit steigender Funkenlänge zu, aber bei Gleichstromlichtbogen ganz unverhältnismäßig viel stärker, als bei oszillatorischer Entladung. Hierin liegt auch der Haupthinderungsgrund für die Verwendung von Gleichstrom zur elektrischen Kolloidsynthese. Ferner verkleinert sich die Zersetzung mit steigender Kapazität, sie wächst dagegen mit steigender Dämpfung und steigender Selbstinduktion. Auch von der Natur des Elektrodenmaterials ist die Zersetzung des Dispersionsmittels abhängig, so zwar, daß die positiven Elemente viel stärkere Zersetzung hervorrufen, wie die negativen, auch dann, wenn die letzteren starke Katalysatoren sind.

Svedberg hat dann gefunden, daß die Zerstäubbarkeit der Elemente in den Vertikalreihen des periodischen Systems mit steigendem Atomgewicht, und zwar viel rascher als dieses steigt. Sodann wird die Herstellung der Sole von Alkali- und Erdalkalimetallen beschrieben. Für diese, die in besonderem Apparate hergestellt werden¹⁾, eignet sich besonders gut reiner Aethyläther als Dispersionsmittel, jedoch hat Svedberg auch Pentan und flüssiges Methan verwendet.

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit den Stabilitätsbedingungen der Elementarsole, die hauptsächlich an dem Aethersol des Platins studiert wurden. Bei Hydrosolen gelten die von Hardy, Bredig, Billiter, Lottermoser aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten, die in der Hauptsache durch Ionenwirkungen gegeben sind. Bei nicht ionisierend wirkenden Dispersionsmitteln kommen dagegen andere Gesichtspunkte in Betracht. Es sind kritische Temperaturen der Beständigkeit zu erkennen. Hier gilt das Gesetz der kleinen Zusätze. Mit wachsendem Zusatz rückt die kritische Temperatur in die Höhe, derselbe wirkt also stabilisierend. In einem absolut reinen Lösungsmittel läßt sich durch Zerstäubung auch bei sehr tiefen Temperaturen kein Metallsol herstellen. In einem Falle war aber auch ein Maximum der Beständigkeit zu erkennen, so daß schließlich mit wachsendem Zusatz die kritische Temperatur wieder sinkt.

Bei Bestimmung der Konstanten der Brownschen Molekularbewegung hat sich ergeben, daß die Amplitude dieser Bewegung abhängig von der Viskosität der Flüssigkeit ist, derart, daß sie sich mit steigender Viskosität dem Werte Null nähert. Dagegen ist die Bewegung vollkommen unabhängig von der elektrischen Ladung der Teilchen. Es geht dies daraus hervor, daß die Amplitude denselben Wert behält, gleichgültig, ob die Teilchen im elektrischen Spannungsfälle nach der Anode wandern oder diese Wanderung durch geringen Elektrolytzusatz

[$Al_2(SO_4)_3$ bei Platin] ganz aufhört oder durch erhöhten Elektrolytzusatz nach der entgegengesetzten Richtung, also der Kathode, vor sich geht. Die für die Brownsche Bewegung von Svedberg ermittelten Werte beweisen glänzend, soweit die Genauigkeit der überaus schwierigen Bestimmungen es gestattet, die Gültigkeit der kinetischen Theorie für dieselbe.

Stücker¹⁾ hat einige physikalische Eigenschaften des nach Paal hergestellten kolloiden Goldes und Silbers sowohl in festem Zustande als Spiegel oder als flüssiges Hydrosol untersucht. Die Leitfähigkeit eines solchen festen Spiegels ist minimal. Verfasser schiebt dies auf die Umhüllung des Metalles mit Eiweißsubstanzen. Die Spiegel zeigen elliptische Polarisation des reflektierten Lichtes. Beim Silber nimmt das Reflexionsvermögen mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes zu, beim roten Golde besitzt dasselbe ein Maximum im gelben Lichte. Die Extinktionskoeffizienten steigen beim festen und flüssigen Silber vom Rot bis zur C-Linie fast unmerklich, dann aber unverhältnismäßig stark. Wegen allzu großer Absorption waren von der F-Linie an die Beobachtungen unausführbar. Beim flüssigen roten Goldsol steigt der Koeffizient im Rot stärker, bleibt im Orange konstant, steigt bis zum Maximum etwas jenseits der E-Linie und fällt dann wieder ab. Das rote Gold erscheint, wenn es fest wird, im durchfallenden Lichte blau, daher hat der Extinktionskoeffizient im Orange ein Maximum. Das gleiche Maximum zeigt das blaue flüssige Hydrosol. Wird dieses zu einem Spiegel eingedunstet, so liegt das Maximum des Koeffizienten im Gelb.

Die Arbeiten Ehrenhafts über das optische Verhalten der Metallhydrosole wurden von Ernst Müller²⁾ nachgeprüft, welcher dessen Resultate im wesentlichen bestätigen konnte. Danach besitzen diese Hydrosole in den meisten Fällen Absorptionsmaxima an bestimmten Stellen des Spektrums, während trübe Medien, wie z. B. Mastixemulsion, diese nicht aufweisen und außerdem viel kleinere Extinktionskoeffizienten, die mit wachsender Wellenlänge langsam kleiner werden, besitzen. Daraus ergibt sich, daß die Metallteilchen nicht nur, wie die trüben Medien, das Licht diffus zerstreuen, sondern auch eine Eigenfarbe haben. Nach der Lage der Absorptionsmaxima ergibt sich, wenn man die Teilchen als elektromagnetische Resonatoren auffaßt, daß das Hydrosol des Pt die kleinsten, das des Ag größere und das des Au die größten Teilchen enthält. Das zerstreute Licht ist teilweise geradlinig polarisiert. Das Polarisationsmaximum liegt bei frisch (nach Bredig) hergestelltem Goldhydrosol unter 125° , bei ebensolchem Platinhydrosol unter 112° , beim

1) Arkiv f. Kemi, Miner. och Geol. 2, Nr. 21, 6 und 7 (1906).

1) Wien. Akad. Ber. 116, IIa, 771.

2) Ann. d. Phys. [4], 24, 1 bis 24.

Silberhydrosol unter $97,5^{\circ}$ gegen den einfallenden Strahl, während es bei Mastixemulsion unter 90° liegt. Es würde sich hiernach also eine andere Reihenfolge der Teilchengröße ergeben. Aber die Polarisationserscheinungen stehen nicht allein mit der Teilchengröße in Beziehung; denn durch Altern der Hydrosole oder durch Säurezusatz wird in allen Fällen, auch wenn eine Farbenänderung oder gar ein Ausfallen des Metalles durch Zusatz von Schutzkolloiden (Gelatine) verhindert wurde, das Polarisationsmaximum auf 90° zum einfallenden Strahle verschoben. Die Polarisation steigt dabei stark an bei *Au* und *Pt*, nimmt dagegen ab bei *Ag*.

Mit den optischen Eigenschaften von Goldhydrosolen hat sich Mie im Verein mit Steubing¹⁾ beschäftigt. Dabei hat sich ergeben, daß Farbe und Teilchengröße der Hydrosole in keinem erkennbaren Zusammenhange stehen. Die Farbe der Hydrosole bestimmt die Lage des Maximums der Lichtabsorption und der Strahlung. Die von den Teilchen ausgestrahlte Lichtmenge ist nur ein kleiner Teil des absorbierten Lichtes, die Teilchen vernichten also den größten Teil des Lichtes, das Maximum der Strahlung ist um so kleiner, je kleiner die Teilchen sind. Das von den Teilchen ausgestrahlte Licht ist stets geradlinig polarisiertes, gemischt mit unpolarisiertem Lichte. Aus allen diesen Tatsachen folgert der Verfasser, daß die Farbe der Goldhydrosole nicht aus Resonanzerscheinungen zu erklären sei. Die optischen Eigenschaften derselben lassen sich aber gut deuten unter der Annahme, daß die Goldteilchen kugelige Gestalt besitzen. In der Diskussion macht Siedentopf darauf aufmerksam, daß die Teilchen in blauen Goldhydrosolen vielleicht ellipsoidische, blättchenartige Form besitzen, worauf der Vortragende bemerkt, daß er ähnlicher Ansicht sei, daß die Teilchen der Hydrosole vielleicht Oktaeder-gestalt besitzen.

Wird künstlich oder natürlich blau gefärbtes Steinsalz senkrecht zu einer Hexaederfläche zusammengedrückt, so entsteht Dichroismus. Siedentopf²⁾ fand, daß die Polarisationssebene der abgelenkten grünen Farbe wie die der in gleicher Richtung durchgelassenen roten Farbe, d. h. parallel zur gedrückten Hexaederfläche liegt, und die Polarisationssebene der abgelenkten orangeroten Farbe senkrecht zur gedrückten Hexaederfläche. Der künstliche Dichroismus verschwindet nach einiger Zeit wieder. Er kann nicht hervorgebracht werden an gelb (sei es durch Bestrahlung oder durch Einverleibung von Natrium) gefärbten *NaCl*-Stücken und ebenso

wenig an sprödem Material, wie Saphiringlas und blauem Flußspat. Durch vorsichtige Bestrahlung von Steinsalz- resp. Flußspatstücken, die frische Spaltflächen besitzen, mit Kathodenstrahlen entstehen nahezu undurchsichtige Ueberzüge von *Na* resp. *Ca*, die bei längerer Bestrahlung durch die eintretende Temperaturerhöhung wieder unter Auftreten von Natrium- resp. Calciumdampf verschwinden. Die wieder entfärbten Stücke lassen sich durch abermalige Bestrahlung nicht nochmals färben, die Oberflächen sehen wie fein matt geschliffen aus.

von Weimarn¹⁾ hebt in einem Aufsätze die Stellen aus Mendelejeffs „Grundlagen der Chemie“ hervor, die sich auf Kolloide beziehen und die Bedeutung der Kolloidchemie betonen. Der Verfasser benutzt diese Gelegenheit, seine schon sehr oft geäußerte, aber noch nicht allgemein durchgedrungene Ansicht, daß auch in den Hydrosolen Suspensionen kristallinischer Gebilde vorliegen, und der kristallinische der allgemeine Zustand der Materie sei, gegenüber Mendelejeffs auf Grund von Tammanns Untersuchungen ausgesprochene Anschauung, daß der kolloide Zustand gleichbedeutend mit dem amorphen sei, abermals zu betonen. Es ist wohl nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß eine Anzahl Untersuchungen anderer Forscher zu den gleichen Folgerungen geführt haben (vergl. die Arbeiten von Lewites).

P. von Weimarn²⁾ gründet auf die von Lord Raleigh gezeigte Tatsache, daß äußerst kleine Teilchen vorwiegend Strahlen mit kleiner Wellenlänge abbeugen, während Strahlen größerer Wellenlänge kein Hindernis an ihnen finden, die Idee, daß es mit Hilfe der Anwendung ultravioletten Lichtes möglich sein muß, die untere Sichtbarkeitsgrenze der Einzelteilchen, welche jetzt bei einer linearen Ausdehnung derselben von 5μ liegt, bedeutend herabzudrücken. Hierfür bietet ihm auch die blaue Farbe des Himmels, eines ebenfalls von Lord Raleigh als optisch „trüb“ bezeichneten Mediums, einen Anhalt. Er schiebt diese optische Inhomogenität auf die Anwesenheit der Gasmolekeln. Der Verfasser hofft, daß es ohne große Schwierigkeit gelingen muß, ein „Ueberultramikroskop“ durch Anwendung von Quarz- oder Fluoritoptik und Ausschließung der Luft im Reichartschen Ultramikroskop zu konstruieren, welches auf der photographischen Platte oder auf fluoreszierenden Lichtschirmen bei Beleuchtung des Objektes mit einer Quecksilber- oder Cadmiumlampe das Bild von Teilchen sichtbar machen kann, deren Größe noch unter der hypothetischen Größe der Molekeln liegt.

1) Verh. d. Physik. Ges. 8, 492 bis 500; Physik. Zeitschr. 8, 789; Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Koll. 2, 131 bis 134.

2) Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Koll. 2, 133 bis 134.

1) Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Koll. 2, 114 bis 115.

2) Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Koll. 2, 175 bis 177.

Verschiedene Versuche über die Diffusionsgeschwindigkeit von Elektrolyten wurden von Vanzetti¹⁾ angestellt. Zu dem Zwecke hat er Salzpaare, die miteinander schwer lösliche Niederschläge geben, durch einen Gelatinepfropf oder einen mit reinem Wasser gefüllten Kapillarheber gegeneinander diffundieren lassen und die Entfernung der Stelle, an der der Niederschlag zuerst entsteht, von den Lösungen der Einzelsalze bestimmt. So wurde nach der ersten Methode die Diffusionsgeschwindigkeit von NH_4Cl , KCl , $RbCl$, $CsCl$ durch Diffusion gegen Na_2PbCl_6 , nach der zweiten Methode, die von KCl , KBr , KJ durch Diffusion gegen $AgNO_3$ ermittelt. Es fand sich, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von der Ionenbeweglichkeit der Salze bestimmt wird, und sich nicht nach dem Bunsenschen Gesetze vollzieht.

Lawrence Bigelow und Adelaide Gemberling²⁾ berichten nach einer eingehenden historischen Einleitung über Membranen über die Verwendbarkeit verschiedener Membranen als Dialysatoren und finden, daß die Dialyse unter gleichen Verhältnissen am schnellsten bei Verwendung von Goldschlägerhaut, am langsamsten mit Pergamentpapier vonstatten geht. Kollodiummembran steht in der Mitte. Dann haben die Verfasser noch besonders Kollodiummembranen untersucht. Membranen aus verschiedenen Kollodiumsorten verhalten sich im allgemeinen verschieden, doch ist ihr Verhalten bei Veränderung des Druckes oder der Temperatur stets von derselben Ordnung. Die bei gleicher Temperatur durch dieselbe Membran hindurchgetretene Wassermenge ist für gleiche Zeiten eine lineare Funktion des bei der Filtration angewendeten Druckes. Eine Erhöhung der Temperatur um 20 bis 30° bringt die bei gleichem Druck in gleicher Zeit filtrierte Wassermenge in der Regel auf das Doppelte. Doch läßt sich keine lineare Funktion der Temperatur erkennen. Ein regelmäßiger Einfluß der Dicke der Membran konnte nicht konstatiert werden.

Durch weitere Untersuchungen bestimmte Bigelow³⁾ die Durchlässigkeit von Membranen in Abhängigkeit vom Druck, indem er Wasser durch dieselben preßte. Die Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der Temperatur läßt sich durch die Poiseuillesche Formel darstellen:

$$M_t = M_0 (1 + 0,03368 t + 0,000221 t^2).$$

Das Gesetz ist dasselbe, wie für den Durchtritt von Flüssigkeiten durch Kapillaren. Indessen sprechen andere Eigenschaften der Membranen dafür, daß sich Flüssigkeiten auch in ihnen lösen. Am richtigsten wird man beim Durch-

tritt von Flüssigkeiten durch Membranen mit beiden Phänomenen rechnen müssen. Also beweisen auch diese Versuche, daß keine scharfe Grenze gezogen werden darf zwischen Lösungen und dispersen Gebilden.

Malfitano und Michel¹⁾ haben den Einfluß von Zusätzen von Chlorwasserstoff auf die Hydrolyse des Eisenchlorids in verschiedenen Konzentrationen und die dabei auftretenden Zeitwirkungen untersucht. Dabei kann es vorkommen, daß eine reine Eisenchloridlösung durch Zeitwirkung eine größere spezifische Leitfähigkeit erhält, als eine gleich konzentrierte, mit Salzsäure versetzte Eisenchloridlösung. Ferner ist es nicht gleichgültig, in welchem Stadium der Hydrolyse die Salzsäure zugesetzt wird, es ist stets ein anderer Gang der Zeitwirkung zu beobachten. Dies erklären die Verfasser damit, daß die Hydrolyse des Eisenchlorids nicht einfach unter Bildung von Salzsäure vor sich geht, sondern daß komplexe Ionen dabei auftreten. Es ist aber nach Ansicht des Ref. unnötig, diese Annahme zu machen, wenn man bedenkt, daß irreversible Zustandsänderungen des anderen hydrolytischen Spaltstückes (Fe_2O_3) eintreten können.

Duclaux²⁾ konnte feststellen, daß die katalytische Wirkung des Grahamschen Eisenoxydhydrosols dem Wasserstoffsperoxyd gegenüber, vorausgesetzt, daß man dieselbe als Reaktion erster Ordnung auffaßt, stark mit zunehmendem Gehalt an Eisen dem Gehalte an Chlor gegenüber zunimmt. Wenn man mit Duclaux das Hydrosol auffaßt als $Fe_2Cl_6 \cdot n Fe_2O_3$, so wächst K , die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, mit n . Wenn man dann aber bedenkt, daß H_2O_2 beständiger in saurer und weniger beständig in neutraler Lösung ist, und wenn man annimmt, daß Fe_2Cl_6 elektrolytisch dissoziiert ist, so kommt man schließlich zu dem Resultat, daß die katalytische Wirkung des Grahamschen Eisenoxydsols nur abhängig und proportional seinem Gehalte an Fe_2Cl_6 , der partie active, des Hydrosols ist: Die katalytische Wirkung ist eine Eigenschaft der Ionen. Durch Beeinflussung der partie active kann die katalytische Wirkung beeinflusst werden, der Katalysator wird vergiftet. Elektrolyte haben um so stärkere Giftwirkung, je höherwertig ihr Anion ist.

Die Schwefelwasserstofffällung wurde an neutralen und sauren Lösungen von Zinksulfat von Glixelli³⁾ studiert und die Löslichkeit von Zinksulfid bei konstanter und wechselnder Schwefelwasserstoffkonzentration in Schwefelsäure bestimmt. Dabei zeigte es sich, daß

1) Atti R. Acad. dei Lincei [5], 16, II, 655 bis 657 und 696 bis 702.

2) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1576 bis 1589.

3) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1675 bis 1692.

1) Compt. rend. 145, 1275 bis 1277 (vergl. Ref. Z. f. Elektroch. 14, 635).

2) Compt. rend. 145, 802 bis 804.

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie 55, 297 bis 320.

β -ZnS in verdünnten Säuren etwa 4,6 mal so löslich als α -ZnS ist. Diese Unterschiede sind offenbar auf die verschiedene Korngröße zurückzuführen, da β -ZnS leicht mit der Zeit in α -ZnS übergeht. Auch bestehen keine bestimmten Hydrate, vielmehr ist der Wassergehalt von den jeweilig herrschenden Umständen abhängig. β -ZnS absorbiert mehr Wasser als α -ZnS. Die beiden sind also nicht verschiedene Modifikationen des Zinksulfids. Aus sauren Lösungen wird ZnS durch H_2S nicht sofort gefällt, sondern es bedarf einer Induktionszeit, welche mit zunehmendem Säuregehalt der Lösung wächst. Auch sinkt die Fällungsgeschwindigkeit stark mit zunehmendem Säuregehalt der Lösung. Offenbar kommt die Fällung nur zustande durch irreversible Zustandsänderungen des Reaktionsproduktes. Durch verschiedene Katalysatoren (Gefaßwände, ZnS, CdS, CuS, SiO_2) wird die Fällungsgeschwindigkeit erhöht. Die Trennung der Kationen der Schwefelwasserstoffgruppe von denen der Schwefelammoniumgruppe in saurer Lösung durch H_2S kommt daher nur durch Bestehen der Induktionszeit für die Fällung von Zn, Ni und Co unter diesen Verhältnissen zustande. Co und Ni besitzen eine viel größere Induktionszeit als Zn, so daß hierdurch ebenfalls eine Trennung von Zn einerseits und Ni und Co andererseits in saurer Lösung durch H_2S möglich ist. Auszustellen wäre nur, daß für die Gleichgewichtsberechnung die Gleichung $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$ Benutzung findet. Wenn man bedenkt, daß von Abegg und seinen Schülern schon in Lösungen von Alkali- und Ammoniumsulfiden nur eine minimale S^{2-} -Konzentration gefunden wurde, so kommt noch dazu bei Gegenwart von Säure für die Dissoziation des Schwefelwasserstoffes sicher nichts anderes als $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ in Betracht.

Durch Veröffentlichung eines Auszuges seiner Probevorlesung über Kapillarchemie und Physiologie macht dieselbe Freundlich¹⁾ in dankenswerter Weise weiteren Kreisen zugänglich. Die Erscheinungen der Kolloidchemie lassen sich sämtlich auf die Vorgänge an den Oberflächen zweier sich berührender Phasen zurückführen. Die Oberflächenspannung hat in allen bekannten Fällen ein positives Vorzeichen, so daß alle Stoffe, die die Oberflächenenergie verkleinern, ihre Konzentration an der Oberfläche erhöhen, d. h. Adsorptionserscheinungen hervorrufen. Diese Adsorption tritt auch, und zwar hier besonders markant, bei physiologischen Vorgängen auf und ist auch, in allerdings wenigen Fällen, messend verfolgt worden. Hier sind Enzymwirkungen und Agglutination, sowie die Wechselwirkung zwischen

Toxin und Antitoxin zu erwähnen. Auf sie muß namentlich bei katalytischen Vorgängen besonders geachtet werden. Bei diesen kommt auch eine Diffusion durch den absorbierten Stoff unter Umständen in Frage. Da, wo eine Quellung des adsorbierenden Stoffes auftritt, werden die Verhältnisse infolge Aenderung der Oberflächengröße noch verwickelter, indessen ist der Einfluß von Elektrolyten auf die Quellung schon studiert worden. Es hat sich dabei dieselbe Reihenfolge der Salze nach Anionen, deren Einfluß überwiegt, ergeben, wie bei einer ganzen Reihe anderer Vorgänge, z. B. dem Einfluß der Salze auf Koagulationen usw. Aber auch der Zusammenhang mit rein physikochemischen Erscheinungen, z. B. Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für starke Elektrolyte ist deutlich zu erkennen. Der Verfasser verbreitet sich dann über die Ausfällung kolloider Lösungen durch Elektrolyte und den bekannten Zusammenhang dieser Erscheinung mit der elektrischen Ladung der im Hydrosol suspendierten Teilchen. Auch die Perrinschen Untersuchungen über die Elektroendosmose und die Beeinflussung derselben durch Elektrolyte, die ja in engster Beziehung zu diesen Erscheinungen stehen, finden Erwähnung. Alle diese Erscheinungen können auch bei physiologischen Vorgängen beobachtet werden. Andere Elektrolyte haben keine Fällungs-, sondern im Gegenteil eine suspensionsbefördernde Wirkung, aber meist nur in bestimmten Konzentrationen, so daß ein Maximum der Hydrosolbildung auftritt. Auch bei Einwirkung entgegengesetzt geladener Hydrosole aufeinander treten derartige Maxima auf. Da im Körper nur periodisch verlaufende Vorgänge stattfinden, die stets an Grenzflächen auftreten, so ist die Wirkung der Oberflächen besonders bei physiologischer Reaktion zu berücksichtigen.

Eine Aussprache zwischen Travers¹⁾ und Freundlich²⁾ über die Adsorption und Okklusion dürfte zur Klärung dieser Begriffe wesentlich beitragen. Neben der Richtigstellung einiger Mißverständnisse ist vor allen Dingen die Feststellung hervorzuheben, daß die Aufnahme von gelösten Substanzen durch eine „starre“ Phase nach denselben Gesetzen verläuft, wie die Aufnahme von Gasen durch eine starre Phase. Bei nahe der gewöhnlichen liegenden Temperaturen wird dieses Gesetz durch die bekannte Exponentialformel ausgedrückt, welche aber schon bei mäßig hohen Temperaturen, die sich in Lösung aber nicht verwirklichen lassen, in die bekannte einfache Henrysche Verteilungsformel übergeht, so daß dann „starre Lösungen“ vorliegen. Freundlich weist darauf hin, daß

1) Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Koll. **2**, 65 bis 70 und 97 bis 102.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 241 bis 248.

2) Ebenda **61**, 249 bis 254.

das schnell eingestellte Adsorptionsgleichgewicht sich oft nachträglich noch durch gleichzeitig verlaufende Lösungsvorgänge in der „starren“ Phase langsam weiter verschiebt. Bei höherer Temperatur treten dann diese Lösungsvorgänge, deren Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend zugenommen hat, in den Vordergrund. Bei großen Temperaturunterschieden ist die Aufnahmefähigkeit der starren Phase sehr verschieden. Nur kleine Temperaturunterschiede können vollkommen vernachlässigt werden. Endlich weist Travers mit Nachdruck darauf hin, daß von „fester“ Lösung nur dann gesprochen werden darf, wenn es sich um isomorphe Gemische handelt, im anderen Falle müßte man höchstens von starren Lösungen sprechen, da amorphe Stoffe erstarrte Flüssigkeiten (Flüssigkeiten mit unendlich großer innerer Reibung) seien.

Von Mc Bain¹⁾ wird gezeigt, daß die von Freundlich für den Adsorptionsvorgang benutzten Formeln:

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}} = \beta \left(\frac{a-x}{v} \right)^{\frac{1}{p}}$$

und

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v} \right)^{-\frac{1}{n}},$$

von denen die letztere von Freundlich deshalb vorgezogen wurde, weil hier alles auf die Gesamtmenge des gelösten Stoffes a bezogen ist, nicht gleichwertig sind. Wenn auch beide Formeln keinen für alle Konzentrationen allgemein gültigen Ausdruck des Adsorptionsgesetzes darstellen, so zeigt Mc Bain durch Rechnung und graphische Darstellung, daß die λ -Formel den Tatsachen nicht gerecht wird und auch nicht identisch mit der ersten Formel ist; z. B. sagt die erste Formel aus, daß die Entfernung eines Teiles der im Gleichgewicht mit dem adsorbierenden Stoffe befindlichen Lösung keine Änderung der Konzentration der zurückbleibenden Lösung zur Folge haben kann. Die λ -Formel sagt zunächst darüber nichts aus. Aber nimmt man diese Tatsache für einen Fall als bestehend an, und berechnet für andere Konzentrationsverhältnisse λ nach Entfernung eines Teiles der Lösung (selbstverständlich nach Einstellung des Gleichgewichtes), so berechnet sich nach der λ -Formel eine Verschiebung des Gleichgewichtes, die den Tatsachen widerspricht. Allerdings hat auch Freundlich bei seinen späteren Arbeiten nur die erste Formel benutzt.

Davis²⁾ hat die Adsorption von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln durch verschiedene Sorten Kohle untersucht. Das eigentliche Ad-

sorptionsgleichgewicht, welches der bekannten Formel:

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}} \text{ resp. } \lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \beta \left(\frac{a}{v} \right)^{\frac{1}{p}-1}$$

gehört, stellt sich von beiden Seiten schnell ein. Läßt man aber längere Zeit die Kohle mit der Jodlösung in Berührung, so ist dies nicht mehr der Fall, weil es sich dann nicht mehr um eine reine Oberflächenwirkung zwischen Kohle und Jod handelt, sondern außerdem eine langsam verlaufende Diffusion des Jodes ins Innere der Kohle, also ein Lösungsvorgang eintritt. Der letztere gehorcht dem Henryschen Gesetze. Es lagern sich demzufolge Lösungsvorgang und Adsorption übereinander. Namentlich bei der wenig adsorbierenden Kohle der Kokosnuß tritt dies zutage. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Adsorption läßt sich nicht gesetzmäßig wiedergeben, die Adsorption steht nicht in direkter Beziehung zur Löslichkeit des Jodes in dem betreffenden Lösungsmittel. Entgegen der Annahme von Freundlich fand Davis die Adsorption nicht unabhängig von der Art der Oberfläche, also abhängig von der Natur des Adsorbens, wenn gleiche Oberflächengröße in Betracht gezogen wird.

Auch die Aufnahme von in Jodkalium gelöstem Jod durch lösliche Stärke fand von neuem Bearbeitung. Katayama¹⁾ konnte zeigen, daß die Konzentration der Jodstärke der der Stärke proportional ist, wenn die Jod- und die KJ -Konzentrationen konstant sind, und daß dieselbe der Konzentration des Jods proportional ist, wenn die übrigen Komponenten auf konstanter Konzentration gehalten werden. In verdünnter Lösung ist die Konzentration der Jodstärke der zweiten oder dritten Potenz der Jodkaliumkonzentration proportional, je konzentrierter die KJ -Lösung wird, um so kleiner wird der Einfluß von KJ . Aus weiteren Versuchen, bei denen einmal die Konzentration von Stärke, Jod und des Kaliumions (erreicht durch Zuführung von KNO_3), das andere Mal die Konzentrationen von Stärke, Jod und Jodion konstant gehalten wurden, geht hervor, daß sowohl K' als J' zur Bildung der Jodstärke beiträgt (NO_3' nicht). Aus den Versuchen geht, wenn man Massenwirkungsgesetz und Phasenregel als geltend annimmt, hervor, daß die Jodstärke eine feste Lösung ist und deshalb als besondere Phase aufgefaßt werden muß. Daß Küster zu dem Resultate gelangte, daß die Konzentration des Jods in der Jodstärke der fünften bis zehnten Wurzel der Jodkonzentration im Wasser proportional ist, glaubt der Verfasser dadurch erklären zu können, daß jener Forscher die Jodstärke niedergeschlagen hat.

1) Journ. Chem. Soc. **91**, 1683 bis 1687.

2) Journ. Chem. Soc. **91**, 1666 bis 1683.

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **56**, 209 bis 217.

Camerons und Pattens¹⁾ Befunde über die Verteilung von gelösten Stoffen zwischen Wasser und Ackererde bzw. Quarz haben nicht eine einheitliche Gesetzmäßigkeit auffinden lassen. Genvianviolett wird zwar so aufgenommen, daß die bekannten Adsorptionskurven entstehen, die Verfasser meinen aber, daß die Adsorptionsgleichung eine komplexere Form als die bekannte $\frac{c_1}{c_2} = K$ hat. Sie

föhren als Ursache für diese Abweichung Änderungen der Korngröße der Erde an. Dieselbe wird nämlich mit steigendem Farbstoffgehalt immer flockiger, aber diese Ausflockung geht durch ein Maximum und nimmt dann mit steigender Konzentration wieder ab. Die Verteilung von Eosinnatrium zwischen Wasser und Kieselsäure findet so statt, daß die Kurve höchst flach verläuft und sich einer geraden Linie nähert. Hier tritt auch keine sichtbare Flockung ein. Uebrigens hat auch van Bemmelen eine linear verlaufende Verteilung zwischen SnO_2 und KCl festgestellt. Bei Untersuchungen der Aufnahme von Düngerextrakt durch Ackerboden zeigte sich oft eine negative Adsorption. Das kommt aber daher, daß die Verfasser die in der Lösung befindliche organische Substanz bestimmten und als Düngerextrakt in Rechnung setzten. Es wird aber organische Substanz auch von der Lösung aus dem Boden aufgenommen.

Mayer, Schaeffer und Terroine²⁾ beschreiben zunächst die bekannte Tatsache, daß in einem Hydrosol die Teilchen nach und nach immer größer werden, daß diese Vergrößerung bei negativ geladenen Hydrosolen durch geringe Zusätze von Alkali, bei positiv geladenen durch ebensolche Zusätze von Säure verlangsamt werden, während umgekehrt Säure bei den ersten resp. Alkali bei den anderen den Prozeß beschleunigt. Die Verfasser geben dann Beispiele (auch zahlenmäßige) für anorganische und organische Hydrosole. Für organische Hydrosole föhren sie aber Beispiele an, bei denen Salzbildung durch Zusatz von Säure resp. Alkali eintritt, wodurch natürlich im Ultramikroskop die Teilchen verschwinden, während sie durch Hervorrufung der entgegengesetzten Reaktion in der Lösung wieder auftreten. Das ist der Fall beim Phenolphthalein, bei den Seifen und bei manchen Farbstoffen. Neues bietet demnach die Arbeit nicht.

Acheson³⁾ hat gefunden, daß fein verteilter, sowohl natürlicher als künstlicher Graphit, der für sich allein in Wasser suspendiert, sich binnen kürzester Frist vollkommen absetzt, dauernd

suspendiert bleibt, wenn ihm 3 bis 6 % seines Gewichtes an Tannin zugesetzt wird. Das entstandene Hydrosol geht durchs Filter und wird durch minimale Mengen Salzsäure sofort ausgefällt, so daß es sich klar filtrieren läßt. Auch Erhitzen des mit Tannin behandelten Graphits auf Rotglut, sogar vollkommene Trocknung desselben bei 100°, heben die Fähigkeit desselben, dauernd suspendiert zu bleiben, auf. Ebenso kann auch Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Lampenschwarz, Ton usw. durch Tannin dauernd in Suspension gebracht werden. Das Graphit-hydrosol (deflocculated graphite) hat der Verfasser mit Erfolg als Schmiermittel verwendet, es verhindert ferner das Rosten von Eisen und Stahl. Durch Tannin läßt sich Graphit auch in Schmierölen suspendieren, und diese mit 0,5 bis 1,0 % Graphit versetzten Schmieröle bewirken, daß sowohl der Reibungskoeffizient, als auch die Temperatur mit der Zeit viel weniger ansteigt, als bei Verwendung reinen Schmieröles. Es liegt hier ein schönes Beispiel der technischen Verwendung eines Elementarsoles vor.

Rohland hatte früher darauf hingewiesen, daß ein Zusatz von kolloider Kieselsäure eine Erhöhung des Plastizitätsgrades des Tones zur Folge hat. Herrmann hat dies bestritten mit dem Hinweis, daß Kaolin durch Zusatz kolloider Kieselsäure nicht plastischer werde. Rohland¹⁾ weist nun auf eine ganze Reihe von Literaturangaben hin, aus denen hervorgeht, daß in der Tat Ton durch Zusatz von Kolloidstoffen plastischer wird. Namentlich günstig verhalten sich organische Kolloide, wie Tannin, Stärke, Dextrin usw. Beim Faulen des Tones entstehen offenbar aus den vorhandenen organischen Stoffen solche Kolloide, die im Verein mit einer erhöhten Quellung des Tones in kühlen Räumen den Plastizitätsgrad erhöhen. Verfasser weist dann noch auf die Verflüssigung des Tones durch Alkalien hin, wobei ihm allerdings der Irrtum untergelaufen ist, daß als billigste alkalische Substanz Kalkwasser in Betracht käme: $Ca(OH)_2$ ist wegen seines mehrwertigen Kations vollkommen unfähig, eine Verflüssigung zu bewirken. Ebenso hebt ein starker Gipsgehalt des Tones die Verflüssigung durch Alkalien unter Umständen ganz auf.

Rohland²⁾ äußerte sich über die Adsorptionsfähigkeit der Hydrate des Siliciums, Aluminiums und Eisens. Der Verfasser versteht aber unter Adsorptionsfähigkeit hier das Vermögen, andere Substanzen aus ihren Lösungen vollkommen aufzunehmen, eine entschieden nicht korrekte Auffassung. Unter diesem Gesichtspunkte findet er, daß einfach zusammengesetzte, gefärbte Stoffe von Ton und Zement

1) Journ. Phys. Chemistry 11, 581 bis 593.

2) Compt. rend. 145, 918 bis 920.

3) Journ. Franklin Inst. 164, 375 bis 382; vergl. auch D. R. P. 191840.

1) Chem. Industrie 30, 637 bis 639.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie 58, 46 bis 48.

nicht festgehalten, kompliziert zusammengesetzte Farbstoffe aber vollkommen adsorbiert werden. Er erklärt dies aus der kolloiden Natur der Tone und Zemente, die eine waben- oder zellenartige Struktur besitzen und infolge ihrer großen Oberfläche als Sitz der Oberflächenenergie auch starke Adsorptionswirkung, besonders Stoffen mit verwickeltem, molekularem Aufbau gegenüber, zeigen.

Rohland¹⁾ empfiehlt die Anwendung plastischer Tone für die Reinigung solcher Fabrikabwässer, welche Kolloide enthalten, da der Ton, selbst ein Kolloid, und zwar ein um so ausgeprägteres Kolloid, je plastischer er ist, imstande ist, andere Kolloide energisch zu adsorbieren. Daher sollten sich auch städtische Abwässer mit seiner Hilfe vorteilhaft klären lassen. Betriebe, die hierfür hauptsächlich in Frage kommen, sind: Stärkefabriken, Gerbereien, Färbereien, Leimsiedereien, Zuckerfabriken, Papierfabriken, Brauereien und Spiritusbrennereien.

Aus einer Arbeit von Jordis²⁾ über Silikate ist das folgende, für die Kolloidchemie interessante Tatsachenmaterial zu registrieren. Alkalilauge löst Kieselsäure auf, aber nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen. Dauernd löst sich aber nur eine bestimmte Menge 2,5 bis 2,7 Mol SiO_2 auf 1 Mol Na_2O ; wurde vorübergehend mehr gelöst, so fällt der Ueberschuß als Gel mit der Zeit aus. Konzentrierte Lösungen von viel SiO_2 in Natronlauge erstarren zu einem Gel in der Kälte, verflüssigen sich aber wieder beim Erwärmen. Aus Lösungen käuflicher Wassergläser werden beim Erwärmen und beim Zusatz von Alkalisalzlösungen Flocken gefällt, die Fe , Al , Mg , aber auch Na und SiO_2 enthalten. Reine Na_2SiO_3 -Lösungen werden nicht gefällt.

Rohland³⁾ hat sich über die Rolle der Hydroxylionen in der Seifenfabrikation geäußert. Die Seifen bilden in hoher Konzentration kolloide Lösungen. Auf solche wirken Elektrolyte meist fällend. Daß eine solche Fällungswirkung der Natronlauge zukommt (Abrichtung), schiebt er auf die Wirkung der Hydroxylionen und vergleicht dieselbe mit der analogen Wirkung von Wasserstoffionen auf Tonsuspensionen. Daß kohlen saure Salze nach seiner Ansicht nicht diese Wirkung haben, sondern im Gegenteil von dem Seifensieder oft verwendet werden, um die Koagulation des Seifenleimes zu verhindern, glaubt Rohland auf die Schutzwirkung der CO_3 -Ionen zurückführen zu können.

Demgegenüber hebt Ernst Fischer⁴⁾ mit Recht hervor, daß NaOH , Na_2CO_3 und NaCl

sämtlich die gleiche qualitative Wirkung auf Seifenleim ausüben, nämlich in geringer Konzentration eine verflüssigende, in höherer eine fällende, die aber bei verschiedenen Mengenverhältnissen eintritt, am frühesten bei NaOH . Der Verfasser glaubt diese verschiedene Wirkung der Salze auf die verschieden große Geschwindigkeit der Ionen schieben zu können, die allerdings bei OH^- am größten ist. Auch mit der Billiterschen Theorie der Kolloidfällung, welche ja Kondensationskernwirkung von gewissen Ionen annimmt, sucht er seine Theorie der Ionenbeweglichkeit in Einklang zu bringen, indem er die Differenz der Ionengeschwindigkeit von Anion und Kation als resultierende Wirkung denkt, kommt aber in Schwierigkeiten bei KCl , welches, obgleich beide Ionen fast gleiche Wanderungsgeschwindigkeit besitzen, doch dieselbe Wirkung wie NaCl ausübt. Zwar weist Rohland in einem Nachwort richtigerweise darauf hin, daß Na_2CO_3 weitgehend hydrolytisch gespalten ist, also offenbar auch durch seine Hydroxylionen wirkt. Nach Ansicht des Referenten ist der Kernpunkt der ganzen Frage aber der: NaOH , Na_2CO_3 , NaCl wirken in kleiner Konzentration verflüssigend, in großer fällend. Es muß ein Maximum der verflüssigenden Wirkung vorhanden sein, welches bei den drei Salzen bei verschiedenen Konzentrationen, beim NaOH sicher vergleichsweise bei der kleinsten Konzentration liegt. Solche Maxima findet man ungemein häufig in der Kolloidchemie z. B. bei der Verflüssigung des Tones durch Alkalien und Alkalicarbonate, bei der Einwirkung von OH^- auf Metallhydrossole, bei der Peptisation von AgJ durch J^- usw. Die Maxima haben vielleicht in einer antagonistischen Wirkung der beiden Ionen des Elektrolyten ihren Grund, es ist aber vorläufig noch schwierig, sich eine bestimmte Vorstellung hiervon zu machen.

Wolfgang Ostwald¹⁾ konnte feststellen, daß die Versuchsergebnisse der Arbeiten von Bonamartini²⁾ und Pauli über die Beeinflussung der Hitze koagulation des Eiweißes durch Elektrolyte sich sehr gut durch die Gleichung:

$\frac{1}{t} = K \cdot c^m$ darstellen lassen, worin t die Koagulationstemperatur, c die Elektrolytkonzentration, K und m Konstanten sind. Die Gleichung hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der bekannten

Adsorptionsgleichung: $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$. Der Verfasser neigt deshalb auch dazu, beide Erscheinungen miteinander in Beziehung zu bringen. Zwar nimmt mit steigender Temperatur auch die

1) Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Koll. 2, 177 bis 179.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie 56, 296 bis 319.

3) Chem. Industrie 30, 559 bis 561.

4) Chem. Industrie 30, 561 bis 563.

1) Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Koll. 2, 108 bis 113 und 138 bis 142.

2) Siehe Referat Z. f. Elektroch. 14, 646.

molekulare Elektrolytadsorption ebenso ab, wie mit steigender Elektrolytkonzentration die Koagulationstemperatur des Eiweißes abnimmt, doch läßt sich die letztere Erscheinung durch alleinige Annahme einer Molekularadsorption nicht vollständig erklären. Der Verfasser ist deshalb geneigt, an eine Ionenadsorption zu glauben, um so mehr, als sich die Dissoziation der Elektrolyte mit der Temperatur ändert, und zwar mit steigender Temperatur meist zunimmt. Indessen könnte wohl hier eher die mit steigender Temperatur sich erhöhende Ionenbeweglichkeit von ausschlaggebender Bedeutung sein. Zur vollen Verwertung dieses Gedankens fehlen aber noch die nötigen experimentellen Grundlagen, insbesondere die Konzentrationsbestimmungen der mit dem Eiweiß im Gleichgewicht befindlichen Elektrolytlösungen.

Aron¹⁾ hat gefunden, daß Serumeiweiß, welches für sich allein durch Hitze koaguliert wird, durch Zusatz saurer Farbstoffe oder deren Farbsäuren vor Koagulation um so mehr geschützt wird, je mehr von dem Farbstoff zugesetzt wurde. Die Farbstoffe wirken also als Schutzkolloide. Basische Farbstoffe zeigen diese Eigenschaft nicht. Umgekehrt ist es aber dem Verfasser nicht gelungen, nach Zusatz von sehr viel Eiweiß zur Lösung eines sauren Farbstoffes durch Hitzekoagulation des Eiweißes allen Farbstoff mit zu fällen. Nur eine Abnahme der Färbung der Lösung ist deutlich zu erkennen.

Wenn zu Gelatine eine wässrige Salzlösung gebracht wird, so quillt sie auf, indem sie je nach der Menge der verwendeten Lösung diese ganz oder teilweise einsaugt. Dumanski²⁾ hat die Konzentration der Gelatine und der nicht eingesaugten Flüssigkeit an Chlorkalium nach Herstellung des Gleichgewichtes praktisch gleich gefunden, dasselbe ist also in Gelatine ebenso löslich, wie in Wasser. Aber die spezifische Leitfähigkeit der Lösung des KCl in Gelatine hat nach Einstellung des Gleichgewichtes gegen die entsprechenden Werte für die angewendete wässrige KCl -Lösung stark abgenommen, weil der Leiterquerschnitt durch die Gelatine verkleinert wird. Es ist $x_g = (x_w - \beta)(1 - \pi)$, wo x_g die spezifische Leitfähigkeit in der Gelatine-lösung nach Einstellung des Gleichgewichtes, x_w die spezifische Leitfähigkeit desselben Elektrolyten in Wasser, β die Abnahme der Leitfähigkeit durch Aufnahme des Elektrolyten in der Gelatine und π die Verkleinerung des Leiterquerschnittes bedeutet. π läßt sich berechnen aus dem Gewichte g der Gelatine: $\frac{g}{c}$ ist das Volumen, wenn c die Dichte der Gelatine ist;

dann ist $\pi = \sqrt[3]{\left(\frac{g}{c}\right)^2}$ oder, da c sehr ange-nähert gleich 1 ist, $\pi = \sqrt[3]{g^2}$. Die Versuche er-geben in der Tat, daß $\frac{x_g}{1 - \pi} = x_w$ ist, wenn x_w die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten in reinem Wasser von dem gleichen Volumen, wie die beim Versuch zugesetzte Gelatine ist. Die von der Gelatine nicht eingesaugte Chlorkaliumlösung hat dieselbe spezifische Leitfähig-keit, wie die Lösung, ehe sie mit der Gelatine zusammengebracht wurde. Daraus folgt, daß die Chlorkaliumlösung ohne irgendwelche Konzen-trationsänderung von der Gelatine eingesaugt wird. K_2SO_4 verhält sich etwas anders. Hier wird mehr Wasser als K_2SO_4 von der Gelatine aufgenommen, so daß die Leitfähigkeit und dem-entsprechend auch die Konzentration der nicht eingesaugten Lösung gegenüber der ange-wendeten Lösung zugenommen hat. Die Ver-schiedenheit der Konzentrationsverhältnisse bei Einwirkung von KCl und K_2SO_4 äußert sich auch darin, wie von Schröder¹⁾ gefunden wurde, daß Chloride den Schmelzpunkt der Gelatine erniedrigen, Sulfate dagegen erhöhen. Daher hat auch Dumanski gefunden, daß sich $MgSO_4$, $K_4Fe(CN)_6$, $KCNS$, $Ni(NO_3)_2$ und $CaCl_2$ wie KCl verhalten; denn diese Salze erniedrigen sämtlich den Schmelzpunkt der Gelatine.

Wenn man annimmt, daß die Gelatine ebenso wie Wasser als Lösungsmittel für Elektrolyte fungiert, und wenn man bedenkt, daß die spezi-fische Leitfähigkeit von Elektrolyten in ge-mischten Lösungsmitteln kleiner als in reinen Lösungsmitteln ist, so kann man die von Du-manski aufgestellte, oben angeführte Gleichung auch für die Lösung von Elektrolyten in ge-mischten Lösungsmitteln anwenden. In der Tat fand Dumanski dieselben für einige von Hantzsch²⁾ untersuchte Fälle gültig.

Lewites³⁾ bestimmte die Beeinflussung der Gelatinierungsgeschwindigkeit von Glutin und Agar-Agar durch Salze. Dieser Einfluß ist wesentlich nur abhängig von dem Anion des einwirkenden Salzes. Im allgemeinen wird der Gelatinierungsprozeß verlangsamt durch Salze einbasischer Säuren, sehr wenig verlangsamt durch einwertige Alkohole, beschleunigt dagegen durch Salze mehrbasischer Säuren. Nur bei Agar beschleunigen Chloride, Bromide und Cyanide die Gerinnung. Die Beeinflussung ist direkt proportional der Konzentration der Salze. Am stärksten verlangsamen die Gerinnung die Rhodanide. Der Befund steht in auffallender

1) Biochem. Zeitschr. 5, 4.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 60, 553 bis 562.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 75 (1903).

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie 25, 352.

3) Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Koll. 2, 161 bis 170, 208 bis 215 und 237 bis 241.

Uebereinstimmung mit den Resultaten der Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung von Salzen durch andere Salze, namentlich der von Rothmund¹⁾ und Biltz²⁾ studierten Beeinflussung der Löslichkeit von Phenylthiocarbamid durch Salze. Hierdurch tritt der Gelatinierungsvorgang in bemerkenswerte Parallele zum Kristallisationsvorgang. Weiter: Mit zunehmender Konzentration der die Gerinnung verlangsamen Stoffe wird die Gelatinierungstemperatur immer weiter herabgedrückt, mit zunehmender Konzentration der die Gerinnung beschleunigenden Stoffe immer mehr erhöht. Die letzteren Stoffe erhöhen die Quellungsfähigkeit, während die Stoffe, die die Gelatinierungsgeschwindigkeit vermindern, also die Gelatinierungstemperatur herabdrücken, die Quellungsfähigkeit der mit reinem Wasser gegenüber vermindern.

Ferner ermittelte Lewites die innere Reibung von kolloiden Lösungen und ihren Zusammenhang mit den vorher erörterten Erscheinungen. Aus den Versuchen geht hervor, daß die innere Reibung einer solchen kolloiden Lösung nur dann konstant ist, wenn dieselbe bei der Versuchstemperatur nicht gelatinisiert. Hierfür kann ein Temperaturminimum gefunden werden. Bei mit der Zeit gelatinisierenden kolloiden Lösungen nimmt die innere Reibung zuerst linear mit der Zeit zu. Der Einfluß fremder Stoffe auf die innere Reibung kolloider Lösungen von Agar, Glutin, Eiereiweiß, Pepton Witte, folgt dem Gesetze, daß Kristalloide, die die innere Reibung des Wassers erhöhen, auch die innere Reibung dieser Hydrosolen erhöhen und umgekehrt. Von dieser Regel wurde nur eine einzige Ausnahme gefunden. Sie gilt nur dann, wenn die zugesetzten Stoffe nicht chemisch mit dem Kolloide reagieren. Sie gilt nicht, wenn mehrere Kolloide zugleich einwirken. Auch hier ist eine bemerkenswerte Uebereinstimmung mit dem Verhalten wahrer Lösungen zu erkennen. Rudorf³⁾ konnte dieselbe Gesetzmäßigkeit an Harnstofflösungen feststellen.

Läßt man Gelatine in Formaldehydlösung liegen, so wird sie bekanntlich in Wasser unlöslich, auch wenn diesem Salze zugesetzt werden, die sonst den Erstarrungspunkt derselben stark herabdrücken. Bringt man aber zu einer Gelatinelösung verdünnte Formaldehydlösung, so kann man sie erstarren lassen, und sie wird beim Erwärmen doch wieder flüssig. Erst nach längerer Zeit tritt Unlöslichkeit ein. (Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt aber sicher von der Konzentration der Gelatine und der Formaldehydlösung ab.) Die Reaktion zwischen Gelatine und dem Aldehyd ist stark ver-

zögert. In der Kälte wirken in diesem Falle Salze genau wie auf formaldehydfreie Gelatine, dagegen in der Wärme nicht. Vielmehr hemmen alle Salze die Gelatinierungsgeschwindigkeit (solche mit zweiwertigen mehr als die mit einwertigen), aber um so weniger, je höher die Temperatur ist. Aber OH' beschleunigt, H' hemmt die Gelatinierung und in viel höherem Maße, als Neutralsalze entsprechend ihrer Konzentration.

Durch andauerndes Erwärmen von reversiblen Hydrosolen wird ihre innere Reibung offenbar bis zu einem konstanten Grenzwert vermindert. Diese Änderung der inneren Reibung folgt bei Gelatine und α -thymonukleinsäurem Natrium aber nicht einem von von Schröder aufgestellten Gesetze, da offenbar chemische Veränderungen der Substanzen eintreten. Dieses Gesetz hat folgende Formulierung

von von Schröder erhalten: $\frac{dx}{dt} = K(R - R_e)$, won R die anfängliche, R_e die zur Zeit t gemessene innere Reibung und K eine Konstante bedeuten.

Das Verhalten von Elektrolyten und Nicht-elektrolyten Mastixemulsion gegenüber wurde von Michaelis, Pincussohn und Rona¹⁾ studiert. Zunächst haben sie die für negativ geladene Hydrosolen allgemein geltende Gesetzmäßigkeit wiedergefunden, daß der Schwellenwert der Fällung nur vom Kation abhängig ist, daß die Säuren eine Fällungswirkung proportional ihrer Affinitätsgröße besitzen usw. Bei Einwirkung von Salzsäure ist die Konzentration der Mastixemulsion ohne Belang, die flockende Menge der Schwefelsäure ist schon etwas mehr abhängig von dieser und die von Chlornatrium ist umgekehrt proportional der Mastixkonzentration. Säuren und Salze mit einwertigem Kation werden gar nicht, von Salzen mit mehrwertigem Kation wird eine Spur des Kations festgehalten, Alkalien werden in größerer Menge adsorbiert. Völlig adsorbiert werden Oxydhydrosolen in dem ganzen Bereiche gegenseitiger Fällung. Nichteletrolyte werden auch nicht in Spuren festgehalten.

Weiter hat Michaelis²⁾ das Verhalten des Hefeinvertins zu verschiedenen Hydrosolen und Gelen untersucht. Es zeigte sich, daß dasselbe ausgesprochenmaßen negativ geladen ist; denn es wird von einigermaßen erheblichen Mengen Eisenoxydsol und Aluminiumoxydgel vollkommen adsorbiert. Im Falle des Soles tritt hierbei Fällung ein. Die entstandene Adsorptionsverbindung zeigt aber noch die Wirksamkeit des Fermentes. Von Kaolin, Mastixemulsion und Arsensulfidsol wird es nicht adsorbiert, auch wenn die Sole, die mit der Fermentlösung keine

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 401 bis 414 (1900).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 43, 41 bis 48 (1903).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie 43, 257 bis 304 (1903).

1) Biochem. Zeitschr. 6, 1 bis 16.

2) Biochem. Zeitschr. 7, 488 bis 492.

Fällungen geben, nachträglich mit Elektrolyten koaguliert werden. Kaolin kann deshalb mit ausgezeichnetem Erfolge benutzt werden, dem Invertin beigemengte Eiweißstoffe durch Adsorption zu entziehen, ohne daß eine Schädigung seiner Wirkung einträte.

Zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung machte Pelet-Jolivet¹⁾ die bei der Einwirkung von Lösungen basischer Farbstoffe auf Lösungen saurer Farbstoffe entstehenden Fällungen. Es zeigte sich, daß man durch Tüpfelreaktion genau den Punkt feststellen kann, wo äquivalente Mengen beider Farbstoffe zusammengetreten sind. An diesem Punkt tritt Farbumschlag der Tüpfelprobe ein. Der unter diesen Umständen entstehende Niederschlag erweist sich durch Analyse als eine Verbindung des Restes des basischen mit dem Reste des sauren Farbstoffes in stöchiometrischen Verhältnissen. Diese Verbindungen werden aber, wie kryoskopische Versuche und Tüpfelproben zeigten, durch Lösungsmittel dissoziiert. Adsorbierende Stoffe, wie Wolle, Tierkohle, Kieselsäure, nehmen aus solchen Lösungen der Farbstoffverbindungen, wenn dieselben alkalisch gemacht werden, nur den basischen Farbstoff auf, während der saure in Lösung bleibt. Wird die Lösung dagegen schwach sauer gemacht, so ist die Sache gerade umgekehrt. Diese Tatsachen lassen sich durch die chemische Farbtheorie nicht erklären. Die Erscheinung hat vielmehr darin ihren Grund, daß die kolloiden adsorbierenden Stoffe in neutraler und alkalischer Lösung negativ geladen sind und dann den positiv geladenen basischen Farbstoff aufnehmen, in saurer Lösung aber positive Ladung annehmen und infolgedessen nur den negativ geladenen, sauren Farbstoff adsorbieren. Die sogen. Romanowsky-Giemsasche Lösung enthält Eosin und Methyleneblau in Alkohol und färbt den Kern gewisser Bakterien und Protozoen rosa, während das Protoplasma blaue Farbe annimmt. Das rührt daher, daß der Zellkern positive, das Plasma negative Ladung trägt, so daß dieses den positiven, jener den negativen Farbstoff aufnimmt.

Die Resultate dieser Arbeit werden ergänzt durch eine Untersuchung Pelet-Jolivets mit Andersens²⁾, aus welcher hervorgeht, daß Wolle um so mehr Kristallponceau, also einen sauren Farbstoff, aufnimmt, je stärker sauer das Bad ist, d. h. je mehr H^+ -Ionen dasselbe enthält, so daß H_3PO_4 schwächer wirkt als eine äquivalente Menge HCl , während in neutraler Lösung sehr wenig und in alkalischer fast gar kein Farbstoff fixiert wird. Umgekehrt wird die Aufnahme

von Methyleneblau, also einem basischen Farbstoff, durch Wolle um so mehr vermindert, je stärker sauer die Lösung gemacht wird, während Hydroxylionen die Fixierung stark befördern. Es laden also H^+ die Wolle positiv, OH^- dagegen negativ. Da die Wolle in neutraler Lösung schwach negativ geladen ist, so werden basische Farbstoffe stärker aufgenommen, als saure.

Interessante Beiträge zur Erklärung des Farbproblems lieferten sodann die Arbeiten von Glassner und Suida¹⁾. Sie haben sehr eingehende Versuche über die Aufnahme von Farbstoffen durch verschiedene Kohlsorten ausgeführt. Hierbei hat sich ergeben, daß aus Vegetabilien, wie Holz, Zucker, stammende Kohle sowie Spodium und Schwammkohle, aber ebenso auch Leim- und Wollkohle nur sehr wenig Farbstoff aus deren Lösungen aufnehmen. Knochen-, Blut- und Tierkohle dagegen nehmen in viel bedeutenderer Menge Farbstoffe auf, wobei die Konzentration der Farbstofflösungen ohne nennenswerten Einfluß auf die absolute Menge des aufgenommenen Farbstoffes ist. Einesteils hängt die aufgenommene Menge von der Natur des Farbstoffes ab, indem basische und allgemein hochkolloide Farbstoffe stärker aufgenommen werden als saure. Ebenso verhält sich auch der Ruß, welcher aber im ganzen nur viel geringere Mengen Farbstoff aufzunehmen imstande ist. Ein Zusatz von Kochsalz erhöht im allgemeinen die Farbstoffaufnahme, nur bei Methyleneblau wird sie herabgesetzt. Auskochen der stark Farbstoff aufnehmenden Kohlen mit Natronlauge und Auswaschen derselben, bis keine alkalische Reaktion des Waschwassers mehr nachzuweisen ist, erhöht den Aschengehalt und befördert die Aufnahmefähigkeit für basische Farbstoffe, setzt aber die für saure Farbstoffe herab. Wird nach der $NaOH$ -Behandlung mit Salzsäure ausgekocht und gewaschen, so zeigt sich der Aschengehalt auf ein Minimum herabgesetzt, die Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe ist aber auf den Betrag der unbehandelten Kohle zurückgekehrt. Auskochen der Kohle mit verdünnter Schwefelsäure setzt den Aschengehalt derselben nur wenig herab und erhöht nur das Aufnahmevermögen für saure Farbstoffe und Farbsäuren. Bei der Aufnahme von basischen Farbstoffen durch animalische Kohle bleibt das Säureion vollkommen in der Lösung. Die Lösung reagiert aber nicht sauer, es ist also ein Bestandteil der Kohle an die Lösung abgegeben worden. Die Farbbase läßt sich aus der Kohle durch organische Mittel nur teilweise extrahieren, die gewonnene Lösung gibt auf Säurezusatz die ursprüngliche Farbstofflösung. Aufgenommene saure Farbstoffe lassen sich nur durch konzentrierte Schwefelsäure zum

1) Compt. rend. 145, 1182 und 1183; Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Koll. 2, 216 bis 217.

2) Compt. rend. 145, 1340 und 1342; Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Koll. 2, 225 bis 227.

1) Ann. Chem. 357, 95 bis 128.

Teil abziehen, werden aber von der Kohle beim Verdünnen der Lösung mit Wasser sofort wieder restlos aufgenommen. Durch Behandlung von animalischer Kohle mit konzentrierter Schwefelsäure geht zwar eine organische Substanz in Lösung, die durch Wasser wieder ausgefällt wird, die Aufnahmefähigkeit der Kohle ist aber durch diese Behandlung nicht geändert und die organische Substanz zeigt kein großes Aufnahmevermögen für Farbstoffe. Für ein großes Aufnahmevermögen von Kohlen ist maßgebend hauptsächlich ein Stickstoffgehalt im Verein mit einem beträchtlichen Aschengehalt. Offenbar sind es polymere Cyanverbindungen, die das Aufnahmevermögen bedingen; denn solche Verbindungen besitzen dasselbe in reinem Zustande in ausgesprochenem Maße und außerdem ist es möglich, eine stickstoffhaltige, wenig aufnahmefähige Kohle (Leim-, Wollkohle) durch Glühen mit Pottasche, also durch Einverleibung von Cyanverbindungen, in eine Kohle mit großem Aufnahmevermögen umzuwandeln. Ferner sind käufliche, nachweislich aus Rückständen der Blutlaugensalzfabrikation durch Eintragen derselben in glühende Pottasche gewonnene Kohlen die wirksamsten für Aufnahme von Farbstoffen.

Gegenüber den Einwendungen von Pelet und Grand hält Suida¹⁾, durch neuerliche Versuche gestützt, seine Ansicht aufrecht, daß Kieselsäure auch im geglühten Zustande nur von basischen Farbstoffen derart angefärbt wird, daß der Farbstoff auch beim Kochen mit Wasser nicht abgegeben wird. Saure Farbstoffe färben in diesem Sinne Kieselsäure nicht an. Quarz wird überhaupt nicht gefärbt. Daraus schließt mit Recht Suida, daß nur solche SiO_2 -Präparate gefärbt werden, die Wasser aufzunehmen imstande sind. Dann macht er aber die Hydroxylgruppen für das Zustandekommen der Färbung mit basischen Farbstoffen verantwortlich und führt als Beweis an, daß Kieselgallerte, mit solchen Farbstoffen zusammengebracht, ziemlich bedeutende Mengen von SiO_2 an die Lösung abgibt, die beim Eindampfen schließlich zu einer gefärbten Gallerte erstarrt. Demnach sieht er offenbar diesen Färbeprozess als einen chemischen Vorgang an. Demgegenüber muß auf die Arbeiten von Buxton und Teague²⁾ verwiesen werden, aus denen die vollkommene Analogie des Verhaltens von Farbstoffen gegeneinander sowohl als gegen Hydrosol und Suspensionen mit der Einwirkung entgegengesetzt geladener Hydrosol aufeinander hervorgeht.

Ernest Lazuech³⁾ sieht den Färbeprozess als einen Lösungsvorgang an. Es sollen sich die flüssige Lösung und die feste Lösung (in

der Faser) des Farbstoffes ins Gleichgewicht setzen. Da sämtliche Farbstoffe Elektrolyten sind, bestehen Dissoziationsgleichgewichte, die durch Zusätze von Elektrolyten oder Stoffen, die in der Faser unlöslich sind, geändert werden. Die Theorie des Verfassers würde der Wittschen Lösungstheorie verwandt sein. Neuere Arbeiten, namentlich von Suida, Pelet und vor allem von Freundlich und Losev haben aber dargetan, daß die Verhältnisse nicht so einfach liegen, sondern es sich bei den Färbeprozessen in der Hauptsache um Adsorptionserscheinungen handelt.

Aus Versuchen von W. Vieweg¹⁾ geht hervor, daß bei Behandlung von Baumwolle mit Natronlauge letztere nicht einfach adsorbiert wird; sondern Knicke der Kurve dieser NaOH -Aufnahme beweisen, daß sich bei Behandlung der Zellulose mit 16 bis 24 prozentiger Natronlauge die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2 \cdot \text{NaOH}$ bildet und von 40 prozentiger Natronlauge an die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2 \cdot (\text{NaOH})_2$ entsteht. Wird die Zellulose nach der „Mercerisation“ ausgewaschen, so wird aus zweiprozentiger Natronlauge nicht gleichmäßig NaOH aufgenommen, sondern diese Aufnahme steigt bei einer Vorbehandlung mit Natronlauge von 0 bis 16 % von 1 % bis zu 2,8 % NaOH des Gewichtes der Zellulose und bleibt dann bei Vorbehandlung mit Natronlauge bis zu 50 % konstant. Die Menge NaOH , die von der Baumwolle aus zweiprozentiger Natronlauge aufgenommen wird, bezeichnet der Verfasser als Mercerisationsgrad. Derselbe ist für verschiedene Baumwollsorten verschieden. Uebrigens läßt sich der Gehalt an aufgenommenem NaOH auch durch Benzoylierung feststellen, und zwar genauer als durch Titration, dabei werden für 1 Mol aufgenommener NaOH 2 Mol Benzoesäure fixiert. Aus dem Verlauf der Aufnahmekurven will schließlich der Verfasser auf eine Spaltung der Zellulose durch NaOH schließen. Er meint, daß NaOH nur bis zu einem Gehalt von 16 % die Zellulose abbaut, eine Lauge mit höherem Gehalt spaltet die Zellulose nicht weiter. Diesen letzten Schlußfolgerungen kann der Referent nicht zustimmen.

Auch O. Miller²⁾ hat die Einwirkung von Natronlauge auf Zellulose studiert. Nach seinen Versuchen geht die Zunahme der Aufnahme von NaOH durch Zellulose ziemlich proportional der Konzentration der Lösung vor sich. Nur nimmt bei höheren Konzentrationen der Lösung $\frac{C_1}{C_2}$, also der Verteilungskoeffizient, ab. Miller hält es aber nicht für bewiesen, daß hierdurch auf die Bildung einer Verbindung geschlossen werden dürfte.

1) Zeitschr. f. Farb- u. Textil-Chemie 6, 365 bis 367.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 60 und 72.

3) Rev. gén. chim. pure et appl. 10, 433 und 434.

1) Ber. 40, 3876 bis 3883.

2) Ber. 40, 4903 bis 4905.

Es ist bekannt, daß Fließpapier, welches Tinte aufgesaugt hatte, um die eingesaugten Tintenflecke herum eine Zone besitzt, welcher keine Aufsaugfähigkeit mehr innewohnt. Beadle und Stevens¹⁾ haben nach der Ursache dieser Erscheinung geforscht, und haben gefunden, daß diese Zone mehr Eisen enthält, als der eigentliche Fleck, auf den die Tinte aufgetragen wurde. Dieser Fleck reagiert stark sauer, während die Zone neutral gegen Lackmus und Methylorange ist. Es ist klar, daß die nicht absorbierende Zone durch Zersetzung des Eisensalzes der Tinte entsteht, indem dort Eisenoxyd oder basische Eisensalze sich offenbar in kolloidem Zustande ablagern, die die Poren verstopfen. Die Zersetzung geschieht wahrscheinlich durch basische Bestandteile des Filterpapiers; denn in Papieren, die mit Säuren ausgezogen wurden, entsteht die erwähnte Zone nicht.

Arthur Müller²⁾ weist nach, daß die Ansicht Justin Muellers³⁾, daß durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Zellulose nichts anderes als Adsorptionsverbindungen erzeugt werden, nicht den Tatsachen entspricht. Werden nämlich die von Vieille⁴⁾ gefundenen Zahlen der Aufnahme von Salpetersäure aus Lösungen steigender Konzentration an HNO_3 durch die Zellulose graphisch aufgezeichnet, so ergibt sich nicht das bekannte Bild einer Adsorptionskurve, sondern es zeigen deutliche Knickpunkte die Bildung bestimmter Verbindungen an. Ferner spricht gegen die Anschauung Muellers die Tatsache, daß die Salpetersäureaufnahme durch die Zellulose nicht umkehrbar ist.

Lüppo-Cramer⁵⁾ bringt das latente photographische Bild in nahe Beziehung zu den Carey Leaschen Photohaloiden des Silbers. Diese letzteren betrachtete Carey Lea als lackartige Gemische von Silberhaloid mit einem Subhaloid. Indessen konnte der Verfasser zeigen, daß die Eigenschaften der Photohaloide sich auch vollkommen durch die Annahme erklären lassen, daß dieselben Adsorptionsverbindungen der normalen Haloide mit metallischem Silber sind. Denn gewöhnliches graues Silber gibt mit Silberhaloiden in Gelform auch bei langem Kochen kein Photohaloid. Salpetersäure löst alles Silber und läßt reines Halogensilber zurück. Dagegen entstehen solche, wenn man das Hydrosol des Silbers, sei es in flüssigem oder festem Zustand, verwendet und das Produkt mit Salpetersäure behandelt. Aber auch hier ist die Entstehung nur dann gewährleistet, wenn das normale Haloid in Gelform vorliegt. Sind normales

Haloid und Silber als flüssige Hydrosole zugegen, so löst Salpetersäure alles Silber auf und hinterläßt reines Halogensilber. Fällt man aber vorher durch eine Elektrolytlösung das Gel, so löst Salpetersäure nicht mehr alles Silber, sondern bildet ein Photohaloid. Hierbei ist das Bromid noch leichter vollkommen ausbleichen, als das Chlorid. Ganz die gleichen Erscheinungen treten nun auf, wenn man das Silber dem Haloid nicht von vornherein beimischt, sondern durch Reduktion entweder durch das Licht oder chemische Reagenzien erzeugt. Ja, es ist sogar möglich, durch Natriumhypophosphid ein latentes Bild zu erzeugen, welches ebenso wie ein durch das Licht entstandenes latentes Bild sich übertragen läßt. Die Auffassung des latenten Bildes und der Photohaloide als Adsorptionsverbindungen von normalem Silberhaloid mit Silber erhält endlich noch eine feste Stütze durch die Gewinnung anderer Adsorptionsverbindungen von Silberhaloiden. So adsorbiert aus Eisenchloridlösungen entstehendes Chlorsilber Fe_2O_3 , und zwar um so mehr, je stärker hydrolysiert die Eisenchloridlösung ist. Fe_2O_3 läßt sich auch durch verdünnte Säuren nicht entfernen. Auch Gold kann $AgCl$ adsorbieren. Wenn man Goldhydrosol mit dem Hydrosol des $AgCl$ mischt und das Gemisch durch H_2SO_4 fällt, so entsteht ein graublauer Niederschlag, aus dem durch verdünntes Königswasser nur ein Teil des Goldes, selbst bei 70 bis 80°, herausgelöst wird.

Lüppo-Cramer¹⁾ hat gefunden, daß eine ganze Reihe von kolloiden Metalloxyden, die Gelatine zu gerben imstande sind, aber nur dann, wenn kein freies Alkali zugegen ist, welches die Gerbung wieder aufhebt. Der Verfasser hat die Prüfung deshalb so vorgenommen, daß er die Gelatinelösung mit Natronlauge versetzte, die Mischung auf Glasplatten erstarren ließ und die entstandene Schicht in der entsprechenden Metallsalzlösung badete. Die untersuchten Oxyde waren die des Silbers, Quecksilbers, Kupfers (des Eisenoxyduls unter gewissen Bedingungen) und das durch Ammoniumpersulfat gebildete Silberperoxyd. Die Silberoxyde geben dabei eine so feste Adsorptionsverbindung mit Gelatine, daß dieselbe nicht einmal durch Thiosulfat zerstört wird. Wie Gelatine, gibt auch Gummiarabikum und Eiweiß mit den genannten Oxyden unlösliche Adsorptionsverbindungen, doch ist die festeste beim Eiweiß die mit Silberoxyd, so daß nicht einmal Salpetersäure alles Silber aus derselben zu entfernen vermag, während die Cuprioxydeiweißadsorptionsverbindung schon durch Ammoniak und Kaliumoxalat zerstört wird.

1) Chem. News 96, 285 bis 288.

2) Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Koll. 2, 173 bis 175.

3) Ebenda 2, 49 bis 51.

4) Compt. rend. 95, 132.

5) Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Koll. 2, 103 bis 108 und 135 bis 138.

1) Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Koll. 2, 171 bis 173.

Die Hautsubstanz ergibt nach Procter mit Säure sowohl, als mit Alkalien chemische Verbindungen, die weniger löslich in Wasser als die Hautsubstanz selbst sind. Die Löslichkeit der Hautsubstanz schiebt F. Kopecky¹⁾, der allgemeine Betrachtungen über die Wissenschaft der Lederbereitung anstellt, auf den Einfluß von Bakterien, der auch durch das Auftreten der Zersetzungsprodukte, wie Amine, H_2S und NH_3 , bestätigt wird. Das Gerben betrachtet der Verfasser als einen rein physikalischen Vorgang. Es ist bei allen Gerbverfahren die Entstehung des Leders nichts anderes, als ein Ueberziehen der Hautfaser mit dem Gerbmittel, bestehe dasselbe aus basischen Salzen oder Oxyden, die schwer löslich sind (je kleinere Löslichkeit dieselben besitzen, um so bessere Gerbmateriale sind sie), oder organischen Säuren, oder Oel und Fett, oder endlich Anilinfarbstoffen (Zacharias). Bei der Formaldehydgerbung schiebt der Verfasser die eigentliche Gerbung auf Emulsionierung des in der Haut enthaltenen Fettes durch den Formaldehyd und Bildung eines gleichmäßigen Fettüberzuges, wie bei der Samischlederbereitung. Doch steht im Widerspruche mit dieser Ansicht die Tatsache, daß auch fettfreier Leim durch Formaldehyd unlöslich gemacht wird.

Glücksmann²⁾ spricht in einem Aufsatz über das Tannin auch eine bemerkenswerte Ansicht über den Gerbevorgang aus, die ihn in vollkommene Analogie zum Färbeprozess stellt. Es gibt bekanntlich substantiv, direkt färbende und adjektive, erst mit Hilfe einer Beize färbende Farbstoffe. Ebenso verhält sich derselbe Farbstoff einer Faser gegenüber als substantiver, einer anderen dagegen als adjektiver Farbstoff. Das gleiche gilt für Gerbstoffe. Viele Gerbstoffe gerben die Haut direkt, andere Substanzen dagegen nicht. Zu den letzteren gehören Phenole und auch Tannin. Sie können aber die Haut unter Mitwirkung anderer Substanzen, z. B. des Formaldehyds, ebenfalls gerben. Es entstehen dann, den Farblacken analoge Gerblacke. Solche Gerblacke liegen offenbar auch in den sogen. Phlobaphenen vor, in der Rinde enthaltenen, wasserunlöslichen, dunkel gefärbten Substanzen. Je mehr Phlobaphene die Rinde enthält, um so mehr ist der Gerbstoffgehalt derselben reduziert. Der Verfasser schlägt ein Formaldehydhautpulver zur Bestimmung des Gerbstoffes in Gerbmateriale vor, um auch die adjektiven Gerbstoffe, die im Verein mit anderen Stoffen des Gerbmateriales oder auch der geschwellten Blöse gerbend wirken, aber bei den bisher üblichen analytischen Methoden dem Analytiker entgehen, mitzubestimmen.

Auch die Gelatine ist, wie alle Kolloide, einer zeitlichen Aenderung ihres Verhaltens unterworfen. Earp¹⁾ stellte zur näheren Untersuchung dieser Tatsache eine durch Erhitzung auf 100° während 2 Stunden sterilisierte Lösung von Gelatine her und prüfte diese Lösung in gewissen Zeitintervallen auf ihr Verhalten beim Vermischen mit kaltem Wasser. Während in den ersten drei Tagen dieselbe noch ganz mischbar mit kaltem Wasser ist, wird sie es nach längerer Zeit (sechs Tage) immer weniger. Alkalien beschleunigen diese Zeitwirkung. Säuren sind ohne Wirkung. Frische Gelatinelösung nimmt bedeutend mehr Tannin auf, als gealterte. Hautpulver nimmt noch weniger Tannin auf, ein Zeichen, daß hier die Gelatine noch weiter durch Alter verändert ist.

Zur Bestimmung von gelöster Hautsubstanz in Aescher- und Gerbebrühen benutzt Earp²⁾ die Ausfällung derselben mit Lösungen von Chromalaun resp. essigsaurem Blei. Es ist dies eine reine Kolloidfällung. Der gebildete Niederschlag muß besonders sorgfältig und vorsichtig gewaschen werden, damit er sich nicht stark zusammenzieht und das Filter verstopft. Durch eine Stickstoffbestimmung im Niederschlag ergibt sich dann die Menge der gelösten Hautsubstanz.

Eine Untersuchung über Emulsionen hat Pickering³⁾ angestellt. Es ist ja bekannt, daß man durch Seife, z. B. Paraffinöle, mit Wasser emulgieren kann. Diese Emulsionen sind am besten zu erhalten, wenn man das Oel nach und nach durch einen Zerstäuber in eine etwa einprozentige Lösung von Kaliseife einbringt. Sie können bis zu 99° an Paraffinöl enthalten und sind sehr beständig, können sich aber doch nach längerer Zeit spontan zersetzen. Sie haben nicht in allen Schichten, wenn sie einige Zeit sich selbst überlassen wurden, dieselbe Zusammensetzung, vielmehr nimmt dann der Oelgehalt nach dem Boden des Gefäßes hin ab. Die Seifenölemulsionen werden zerstört durch Säurezusatz, durch Natriumsalze und endlich durch Zusatz eines großen Ueberschusses an Paraffinöl. Nicht jedes Oel läßt sich so gut wie Paraffinöl emulgieren, z. B. ist Olivenöl viel weniger emulsionsfähig. Ähnlich, wie Seifenlösung wirken Lösungen von Stärke, Milch, Leim, Eiweiß, Saponin u. s. f. Kalkwasser bildet nur eine sehr bald zerfallende Emulsion. Dagegen sind basische Kupfer-, Ferro- und Nickelsalze, die z. B. durch Einwirkung von Kalkwasser auf die Lösungen der entsprechenden normalen Salze entstehen, ausgezeichnete Emulsionsmittel. Die mit ihnen hergestellten Emulsionen zerfallen niemals freiwillig. Ebenso sind

1) Collegium 1907, 273 bis 276.

2) Collegium 1907, 282 ff.

1) Collegium 1907, 379 bis 382.

2) Collegium 1907, 412 bis 414.

3) Journ. Chem. Soc. 91, 2001 bis 2021.

dieselben alkalibeständig, was von den Seifenemulsionen nicht gesagt werden kann.

Die Emulsionen verdanken ihre Entstehung der Bildung eines äußerst feinen Ueberzuges der durch das Schütteln entstehenden Ölkügelchen.

Aus einer Arbeit von L. L. und D. D. van Slyke¹⁾ ist das für die Kolloidchemie wichtige Resultat zu berichten, daß die Gesetzmäßigkeiten der Aufnahme von Säuren durch Kasein unter Verhältnissen, unter denen keine löslichen Verbindungen gebildet werden, nur mit der Annahme einer Adsorption in Einklang zu bringen sind.

Wird ein Alkali mit einer starken oder mittelstarken mehrbasischen Säure titriert, so zeigt die Kurve der Äquivalentleitfähigkeit im Neutralpunkt einen scharfen Knick, schwache mehrbasische Säuren, wie z. B. H_3PO_4 , dagegen nicht, vielmehr nähert sich die Kurve einem konstanten Grenzwerte, dem Minimum der Leitfähigkeit. Ebenso verhält sich Kasein gegen Alkali. Es ist weder durch Indikatoren, wie Phenolphthalein, noch durch Ermittlung der Leitfähigkeit eine Titration möglich; denn auch der Punkt, an dem zuerst das Minimum auftritt, entspricht z. B. bei Phosphorsäure keinem bestimmten Salze. Durch diese einwandfreie Untersuchung von L. L. und D. D. van Slyke²⁾ ist die Annahme von Laqueur und Sackur³⁾, daß der entsprechende Punkt dem Wert des Äquivalentgewichtes des Kaseins entspräche, widerlegt.

Aus einer Arbeit von Brailsford Robertson⁴⁾ ist nur zu entnehmen, als für die Kolloidchemie interessant, daß der Verfasser durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellt hat, daß in Lösungen von Natriumkaseinat keine, dagegen in Ammoniumkaseinatlösungen wohl komplexe Ionen vorhanden sind.

Bianca Bienenfeld⁵⁾ hat feststellen können, daß Frauenmilch sich nicht laben läßt. Die in der schwach angesäuerten Milch durch Labzusatz entstehende Fällung ist eine Säurefällung. Das Kasein kann abgeschieden werden durch Zusatz von Milchsäure in ganz bestimmter Menge und Erwärmen auf 40°. Die übrigen Eiweißkörper lassen sich danach durch Zusatz von Ammonsulfat bis zu $\frac{3}{4}$ Sättigung aussalzen.

Frauenmilch wird ebenso wie durch Lab, auch durch Säure meist nicht sichtbar gefällt. Desgleichen schützt ein Zusatz von Frauenmilch die Kuhmilch vor der Koagulation durch die genannten Stoffe. Nach den Versuchen von

Fuld und Wohlgemuth¹⁾ erhält durch längeres Gefrieren aber die Frauenmilch die Fähigkeit zu koagulieren, sie schützt dann auch die Kuhmilch nicht mehr. Ebenso wird die Kuhmilch durch die gleiche Behandlung leichter gerinnbar. Die Verfasser sehen als Ursache dieser Veränderung hauptsächlich eine Vergrößerung des Kaseinkornes, also einen rein physikalischen Vorgang an, der langsam verläuft. Seine Geschwindigkeit läßt sich durch starke Temperaturherabsetzung aber nicht erhöhen.

Blutserum läßt sich nach Rona und Michaelis²⁾ von Eiweiß vollkommen befreien, einmal durch wiederholte Behandlung des schwach angesäuerten Serums mit Mastixemulsion, oder auch durch Versetzen mit Kaolin. Die letztere Methode hat den Vorzug, daß sie gestattet, im Filtrat den Zuckergehalt des Blutes zu bestimmen. Mastix gibt dagegen an die Lösung einen reduzierenden Stoff ab, der diese Bestimmung vereitelt.

M. Ascoli und Izar³⁾ haben gefunden, daß durch Einverleibung von mit Schutzkolloiden gemischten kolloiden Metallen der menschliche Stoffwechsel in dem Sinne verschoben wird, daß eine erhöhte Stickstoffausfuhr in Form von Harnstoff und namentlich Harnsäure stattfindet. Die Erscheinung ist unabhängig von der Natur des Metalles, bleibt aber meist aus, wenn kein Schutzkolloid zugegen ist. Auch Erhitzung der Metallhydrosole im Autoklaven auf 120° hebt die Wirkung auf. Die Verfasser glauben an eine katalytische Beeinflussung des im Organismus sich abspielenden Nucleinstoffwechsels.

Ascoli und Izar⁴⁾ haben weiter eine ganze Reihe von Hydrosolen, und zwar positiv und negativ geladenen, auf die Beeinflussung der Leberautolyse untersucht und haben feststellen können, daß geringe Zusätze stets eine Erhöhung der Autolyse zur Folge haben, die mit wachsendem Zusatz bis zu einem Maximum ansteigt, um dann schnell abzufallen. Nur kolloides Palladium wirkt merkwürdigerweise gar nicht auf die Geschwindigkeit der Leberautolyse ein.

Ascoli und Izar⁵⁾ haben ferner die Beeinflussung der Beschleunigung der Leberautolyse durch kolloides Silber infolge Zusatzes verschiedener Stoffe untersucht und haben im allgemeinen dieselben Gesetzmäßigkeiten, wie Bredig bei Untersuchung der Giftwirkung verschiedener Stoffe auf die Wasserstoffperoxydkatalyse durch Platinhydrosol aufgefunden. Nur ist die auch von Bredig beobachtete Erholung der Wirksamkeit kolloider Metalle nach Zusatz eines Giftes bei der Leberautolyse viel lang-

1) Americ. Chem. Journ. 38, 383 bis 456.

2) Amer. Chem. Journ. 38, 619 bis 626.

3) Beitrag z. chem. Physiol. u. Pathol. 3, 197.

4) Journ. Physic. Chem. 11, 542 bis 552.

5) Biochem. Zeitschr. 7, 262 bis 281.

1) Biochem. Zeitschr. 5, 118 bis 142.

2) Biochem. Zeitschr. 5, 365 bis 367.

3) Biochem. Zeitschr. 5, 394 bis 409.

4) Biochem. Zeitschr. 6, 192 bis 209.

5) Biochem. Zeitschr. 7, 142 bis 151.

samer, als bei der Wasserstoffperoxydkatalyse durch kolloides Platin. Endlich übt Chlorammonium auf die Beschleunigung der Leberautolyse durch kolloides Silber keine Aenderung aus, während es von Bredig als mittelstarkes Gift erkannt wurde.

Gerber¹⁾ hat den Einfluß von Zusätzen von Fluornatrium auf die Koagulationswirkung von Pflanzenlab untersucht. Es zeigte sich, daß bei kleinen Zusätzen zunächst eine minimale Beschleunigung der Koagulation eintritt, die dann bei 40 bis 50 Millimolen auf 1 Liter Milch fast plötzlich in ein vollständiges Ausbleiben der Koagulation umschlägt. Bei höheren Zusätzen nimmt die Koagulationszeit wieder bis zu einem Minimum ab und steigt dann wieder an bis zum Ausbleiben der Koagulation. Durch Zusatz von Chlornatrium neben Fluornatrium kann die Koagulationskurve kontinuierlich gemacht werden. Es tritt dann an Stelle des Ausbleibens der Koagulation bei einer mittleren Konzentration des $NaFl$ ein Maximum auf. Der Verfasser glaubt, dieses Ausbleiben der Koagulation auf die gerade vollständig werdende Fällung des Kalkgehaltes der Milch durch $NaFl$ schieben zu sollen.

Da der Kalkgehalt der Milch auf die Salzzusätze, deren Einfluß auf die Koagulationsgeschwindigkeit der Milch durch Pflanzenlab untersucht werden soll, chemisch einwirkt, so hat Gerber²⁾, um diese Einwirkung in Rechnung ziehen zu können, einen konstanten Zusatz äquivalenter Mengen der zu untersuchenden Salze gemacht und nun steigende Mengen von oxalsaurem Natrium so lange hinzugefügt, bis keine Koagulation mehr eintrat. Nimmt man die Differenz dieser Werte, ausgedrückt in Milligramm-Molen Natriumoxalat pro Liter Milch, mit den Zusatzmengen von oxalsaurem Natrium, die nötig sind, um die Koagulation bei fehlendem Salzzusatz zu verhindern, so erhält man die beschleunigende oder verlangsamende Wirkung des gemachten Salzzusatzes. Es zeigt sich auch hier wieder, daß die gekochte Milch sich ganz anders wie die rohe verhält.

Um getrübbte Gläser und Emailen zu bekommen, wurde bisher hauptsächlich Zinnoxid benutzt. Die chemische Fabrik Güstrow (Dr. Hillringhaus und Dr. Heilmann) hat sich unter D. R. P. 189364 die Verwendung von Zirkonoxyd, welches um ein Drittel billiger wie jenes ist, schützen lassen. Reines ZnO_2 gibt eine rein weiße Emaille. Auch Zirkonerde und

Zirkon lassen sich anwenden, dann erhält man gelbe, braune oder graue Emailen.

Um das Splittern von feinen Glasfäden beim Verweben derselben zu vermeiden, werden dieselben nach D. R. P. 193254 (Dr. Balser) mit Kollodium, anderen Zellosederivaten, Kautschuk oder gehärteter Gelatine überzogen.

Zur Herstellung glänzender Zellulosefäden wird die Lösung von etwa 5% Zellulose in Kupferoxydammoniak in verdünnte, etwa achtprozentige Natronlauge durch feine Oeffnungen eingepreßt (D. R. P. 190217 der Vereinigten Glanzstofffabriken in Elberfeld). Die aufgespalteten Fäden werden schließlich mit Schwefelsäure und Wasser gewaschen.

Das Kasein wird neuerdings oft zur Herstellung von plastischen Massen und Klebmitteln herangezogen. So wurde Bernstein unter D. R. P. 190658 ein Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes geschützt. Kasein wird durch Alkali (z. B. Soda) in Lösung gebracht, dann werden Metallchloride, wie $MgCl_2$ oder $CaCl_2$, $BaCl_2$ zugesetzt und endlich Wasserglas. Hierbei scheidet sich das Metallsilikat nicht flockig ab, sondern entsteht im kolloiden Zustand, und bei Einhaltung geeigneter Konzentration der Komponenten bildet sich ein kleisterartiger Klebstoff von hoher Bindekraft, der eingetrocknet wie Leim in kaltem Wasser quillt und in warmem Wasser sich löst.

Nach D. R. P. 191125 (Eboritgesellschaft) wird Kasein mit 75 bis 85% H_2O , vollkommen frei von Milchzucker, mit einer geringen Menge konzentrierter Salzsäure auf wenigstens 100° erhitzt, wobei eine dünnflüssige Masse entsteht, die beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt. Diese kann durch Behandlung mit Formaldehyd gehärtet werden. Auch Zusätze von Farbstoffen und indifferenten Füllmitteln können gemacht werden.

Unter D. R. P. 190817 (Dr. Köster) ist ein Verfahren zur Herstellung eines Gummiersatzes geschützt. Zu dem Zweck wird Oel oder eine ungesättigte Fettsäure bei Gegenwart von H_2O und Aluminiumsulfat unter langsamer Zugabe von Natronlauge gekocht. Es entsteht eine Aluminiumseife, die in vielen organischen Lösungsmitteln, außer Alkohol und Aether, löslich ist. Man kann sie mit 50 und mehr Prozent Kautschuk mischen. Ferner kann sie wie Gummi vulkanisiert werden. Mit der Benzollösung kann man Gewebe zum Wasserdichtmachen derselben tränken. Ferner kann dieselbe als Rostschutzmittel Verwendung finden. Mit etwa 33% Asbest entsteht eine plastische, zu Dichtungszwecken geeignete Masse.

1) Compt. rend. 145, 689 bis 692.

2) Compt. rend. 145, 831 bis 833.