Referate.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Kohlschütter, V., **Ueber Bildungsformen des Silbers, I. Abhandlung.** Kohlschütter, V., und Fischmann, Emilie, **Ueber das Spiegelsilber.** (Ann. d. Chem. 387, 86—145, 1912).

Inhaltsübersicht. Einleitung. — I. Die Vorgänge der Silberspiegelbildung. 1. Die chemischen Vorgänge. (1) Die Reduktionsmittel. (2) Die Silberlösungen. (3) Die Reduktionsgemische. 2. Die Bedingungen der Spiegelbildung. Empirisches über Spiegelbildung. 3. Die Ursachen der Spiegelbildung. (1) Die Reduktionspotentiale. (2) Die Reaktionsgeschwindigkeit. — Einfluß der Gefäßwände. (3) Bevorzugung der Grenzfläche bei der Silberablagerung. — Die Adsorption an den Grenzflächen. (4) Wirkung von Fremdstoffen auf die Form der Silberabscheidung. — Die chemische Einheitlichkeit des Silberspiegels.

II. Eigenschaften u. Verhalten des Spiegelsilbers. 1. Mikroskopisches und ultramikroskopisches Aussehen. 2. Verhalten gegen Elektrolyte. 3. Die physikalische Einheitlichkeit des Spiegelsilbers. 4. Das metallische Leitvermögen.

III. Die Natur des Silberspiegels.

Aus den zahlreichen Untersuchungen des Verfassers geht hervor, daß es sich im Spiegelsilber wahrscheinlich um eine — vielleicht besondere — Stufe oder Art kolloider Zerteilung handelt. Die disperse Natur des Spiegelsilbers wird durch die ultramikroskopischen Beobachtungen erwiesen, seinen besonderen Charakter aber erhält es durch die Verbindung der Dispersität mit den Eigenschaften zusammenhängender Metalle, besonders der metallischen Leitfähigkeit und dem Lichtreflexionsvermögen. Beide werden dadurch bedingt, daß infolge der Abscheidung die Ablagerung des Metalls gleichsam in der zweiten Dimension erfolgt. Daher kommt es zu einer unvollkommenen Reflexion des Lichtes, wodurch die Erscheinung des Spiegels bedingt wird, andererseits werden die durch den Bildungsvorgang in eine Ebene gepreßten Teilchen in so nahe Berührung gebracht, daß Stromdurchgang erfolgen kann. Daß bei der Spiegelbildung die elektrische Leitfähigkeit plötzlich auftritt und dann rasch wächst, erklärt sich in der Ablagerung in diskreten Teilchen, deren Zwischenräume mit der Zeit überbrückt werden; die Zunahme der Leitfähigkeit eines fertigen Spiegels entspricht der spontanen Koagulation der Metallsole. Aber ebensowenig wie hier hat bei dem Spiegelsilber eine vollständige Erreichung des Zustandes der festen Materie stattgefunden, denn die Leitfähigkeit bleibt immer noch wesentlich hinter der der gleichen Menge kompakten Metalls zurück. Infolge der diskontinuierlichen und zugleich amorphen Struktur kann beim Erhitzen eine Sinterung eintreten, was sich durch eine Abnahme der Leitfähigkeit verrät; durch die Temperaturerhöhung wird hier das bewirkt, was unter gewöhnlichen Bedingungen in sehr viel längerer Zeit erfolgt. Aus dem Unterschied der beobachtbaren Anfangs- und Endleitfähigkeiten kann man eine Vorstellung über die Dichtigkeit gewinnen, mit der die Silberpartikel in den Spiegeln gelagert sind. Aus den in dieser Richtung gemachten Versuchen geht hervor, daß der Zerteilungszustand des Silbers mit dem Reduktionsverfahren wechselt. Der Unterschied dieses Verfahrens aber liegt in bestimmten Stoffen, die, ohne an der eigentlichen Reaktion beteiligt zu sein, doch die Spiegelbildung bedingen, indem sie vermutlich das Zusammengehen des dispers ausgeschiedenen Metalls zu einem kompakten Zustand verhindern. Diese Körper wirken demnach bloß durch ihre Gegenwart und ohne in analytisch nachweisbarer Menge in das Spiegelsilber

überzugehen. Verf. bezeichnen diese Wirkung als eine nur „dirigierende“. Bei den behandelten Vorgängen waren die „dirigierenden“ Stoffe durchwegs von kolloider Beschaffenheit. Es weisen jedoch Anzeigen darauf hin, daß auch molekular zerteilte Stoffe ähnliche Funktionen ausüben können. Dem Spiegelsilber sehr ähnlich sind die Metallniederschläge, die durch Zerstäubung einer Silberkathode bei der Glimentladung in verdünnten Gasen erhalten werden können. Versuche von Noll haben gezeigt, daß die blau bis violett durchsichtigen Metallniederschläge durchaus disperser Natur sind und daß die Zerteilungsart mit der Natur des Gases in der Röhre deutlich variiert. Die in verschiedenen Gasen erhaltenen Spiegel zeigen auch verschiedene Leitfähigkeiten. Die Verf. behalten sich über diesen Gegenstand eine ausführliche Publikation vor.

Donau.

Hauser, O., und Lewite, A., **Ueber die Hydrosole der Niobsäure und der Tantalsäure und die Trennung des Niobs und Tantals nach Weiß-Landecker.** (Zeitschr. f. angew. Chem. Nr. 3, 101—103, 1912.)

In letzter Zeit haben W. H. Foote und R. W. Langley¹⁾ die Weiß-Landecker'sche Methode der Trennung des Niobs vom Tantal²⁾ einer Nachprüfung unterzogen und sie für vollkommen unbrauchbar gefunden. Die Methode beruht darauf, daß beim Einleiten von Kohlensäure in die Niobatlösung die Niobsäure sich im Gegensatz zum Verhalten der Tantalsäure unter den gleichen Umständen nicht abscheidet. O. Hauser und A. Lewite stellen nun fest, daß diese Tatsache nicht auf der Bildung eines löslichen, sauren Niobats beruht, sondern, daß sie ein rein kolloidchemisches Phänomen ist. Durch das Einleiten von Kohlensäure werden die Niob- und die Tantalsäure als Hydrosole aus ihren Salzen abgeschieden. Die Tantalsäure wird durch die Kohlensäure rasch koaguliert, die Niobsäure erst nach zirka 24 Stunden. Die Verfasser studierten weiterhin das Verhalten der reinen Sole der Erdsäuren und fanden: Beide Sole sind negativ geladen; sie wandern bei der elektrischen Kataphorese nach der Anode; gegen starke Elektrolyte sind beide sehr empfindlich; vor allem wirkt das H-Ion fällend; dem Schwefligsäureion kommt eine spezifische koagulierende Wirkung zu; auch Anionen können Ausfällung bewirken, z. B. Sulfat-, Chlorid-, Sulfit- oder Nitration; organische Schutzkolloide wie Gelatine verhindern die Koagulation. Der Solzustand wird nur durch Hydroxylionen befördert. Bei Berücksichtigung der so gefundenen Tatsachen vermag die Weiß-Landecker'sche Methode brauchbare Werte zu liefern.

Joh. K. Neubert.

Malfitano, G., u. Moschkoff, A. N., **Ueber die Reinigung der Stärke.** (Compt. rend. 151, 817—819, 1910.)

Kartoffelstärkekleister wird durch Ausfrierenlassen von Elektrolyten fast vollständig befreit. Der Prozeß wird wiederholt. Die so gereinigte Stärke gibt beim Veraschen keinerlei Rückstand. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, gibt beim Erwärmen klare und wenig zähe Lösungen, aus denen sich beim Verdünnen die gereinigte Stärke abscheidet, was beim gewöhnlichen Kleister nicht geschieht. Durch absichtlichen Zusatz mineralischer Stoffe können die gewöhnlichen Stärke- und Kleisterarten mit ihren bekannten physikalischen Eigenschaften rekonstruiert werden.

E. M.

¹⁾ Chem. News 103 (1911).

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 64, 65—103 (1909).