

Der Vortragende betrachtet als kolloide Systeme alle diejenigen Systeme, bei denen infolge ihres hochdispersen Zustandes die spezifischen Oberflächeneigenschaften gegenüber den chemischen Eigenschaften überwiegen. Die wichtigste Reaktion der Grenzfläche ist die Adsorption. Der Adsorption von Fremdstoffen ist ein großer Einfluß auf den Habitus und die Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen zuzuschreiben. Die Wechselwirkung zwischen Kristalloiden und kolloiden Stoffen nach den Versuchen Schade's und R. E. Liesegang's gibt eine befriedigende Erklärung für die Entstehung der Rogen- und Erbsensteine sowohl als auch der eigenartigen Strukturbilder der Opale und Achate. Von großer Wichtigkeit für die Entstehung der Mineralien ist ferner die Möglichkeit der Bildung von Adsorptionsverbindungen, deren Wesen darin besteht, Stoffe zwar oberflächlich, aber nicht umkehrbar wie bei der gewöhnlichen Adsorption gebunden zu erhalten. Vor allem ist hierbei an die kolloiden Mineralien zu denken, z. B. an die Verwitterungssilikate im Ton. Joh. K. Neubert.

Himmelbauer, A., Die Bedeutung der Kolloidchemie für die Mineralogie. (Spezieller Teil.) (Vortrag, gehalten auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Münster i. W., 15. bis 21. September 1912.)

Seit F. Cornu's Veröffentlichungen dringt die Erkenntnis immer weiter, daß man es im Mineralreich sehr oft mit kolloiden Körpern zu tun hat, vor allem mit gealterten, irreversiblen Hydrogelen. Als einziges reversibles Hydrogel ist bis jetzt der Ilsemanit ($\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) von Bleiberg und Freiberg bekannt; zur Bestimmung bzw. Erkennung der reversiblen Hydrogele kommen in Betracht: Messung der Adsorption von Farbstoffen, Hygroskopizitätsbestimmungen, Entwässerungsversuche, etwaige Quellung und Schrumpfung; für die irreversiblen Hydrogele ist charakteristisch: traubige Oberfläche, radialfaserige oder Oolithstruktur, „Ton“-Gerüche usw. Es ist nach Kohler sehr wohl möglich, daß die Bildung mancher Erzlagstätten auf Adsorptionsprozesse durch Kolloide (Tone) zurückzuführen ist.

Als kolloide Mineralien sind nach dem heutigen Stand der Wissenschaft anzusehen:

1. Elemente: Kolloider Schwefel in Thermen = Adsorption durch Kieselsäure und Tone aus Schwefelwasserstoff und Schwefelammon föhrenden Wässern; Reduktion von Goldsalzen in Kieselsäuregallerten.

2. Sulfide: Magnetkies aus eisensalzhaltigen Kieselsäuregallerten. Wo Tone freien Schwefel und kolloidales FeS enthalten, ist die Möglichkeit der Adsorption des Schwefels bis zum Verhältnis $\text{FeS} + \text{S}$ gegeben; dieses schwarze Melnikowit-Gel (FeS_2) wandelt sich in Pyrit um.

3. Oxyde: Bauxit ist im wesentlichen als kolloides Aluminiumhydroxyd anzusehen. Die Eisenhydrate bilden eine Dehydrationsreihe vom Stilpnosiderit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Gel des Limonit) über den braunen Glaskopf (= kristallisierter Limonit) hinweg zum roten Glaskopf (Fe_2O_3); zwischen diesen sind Ubergangsglieder bekannt. Für die Manganhydroxyde gilt ähnliches, bei ihnen sind Adsorptionen von wesentlichem Einfluß. Ein ausgesprochenes Kolloid ist fernerhin der Opal, von dem eine Dehydrations- und Kristallisationsreihe zum Quarz führt.

4. Karbonate: Man kennt kolloiden Magnesit (in Serpentin) und kolloides Ferrokarbonat (in Mooren).

5. Neben den Chrysokollen sind besonders zu nennen die Verwitterungsprodukte der Feldspate. Besonders charakteristisch sind für diese die Adsorptionsverbindungen von wechselndem Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$, die in beständige, stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen übergehen und eventuell deutlich kristallinisch werden können.

6. Die Arsenate, Antimonate und Phosphate beleben mitunter ebenfalls Mineralgele.

7. Sulfate: Nach F. Cornu ist der Glockerit als kolloides Eisenhydroxyd, das Schwefelsäure adsorbiert enthält, aufzufassen.

8. Chloride: Das Chlorsilber ist in kolloider Modifikation bekannt.

9. Organische Kolloide, besonders von humusartigem Charakter. Joh. K. Neubert.

Bücherbesprechungen.

Kolloidchemie. Ein Lehrbuch von R. Zsigmondy. Leipzig 1912. Verlag von O. Spamer. 294 Seiten.

Der schon ganz stattlichen Reihe von zusammenhängenden Darstellungen der Kolloidchemie schließt sich nun auch ein „Lehrbuch“ von R. Zsigmondy an. Es steht außer jedem Zweifel, daß ein zusammenfassendes Werk eines der beiden Erfinder der Ultramikroskopie des vielfachsten und intensivsten Interesses sicher ist.

Nach den Ausführungen des Verfassers zu Anfang des Buches soll in dem Werke das Hauptgewicht auf die Beschreibung der kolloiden Systeme, oder vielleicht genauer, auf die Beschreibung besonders wichtiger und interessanter Typen von Stoffen in kolloidem Zustande Wert gelegt werden. Die allgemeineren Ergebnisse, Gesetzmäßigkeiten usw. werden zusammenhängend nur kurz behandelt, vielmehr vorwiegend von Fall zu Fall bei den passendsten Gelegenheiten eingeflochten, ein zweifellos von didaktischem Standpunkte außerordentlich zweckmäßiges Verfahren, wie es u. a. bekanntlich auch in Wilh. Ostwald's Grundlinien der anorganischen Chemie durchgeführt worden ist. Ueberhaupt bemüht sich der Verfasser, besonderen Nachdruck auf die didaktische Seite der Angelegenheit zu legen; schon im Titel des Buches kommt dieses Bestreben zum Vorschein.

Das Buch zerfällt in einen allgemeinen Teil von ca. 85 Seiten und in einen sehr viel umfangreicheren speziellen Teil, der die z. T. sehr ausführliche Beschreibung der bekanntesten Kolloidspezies enthält, und der sowohl an Umfang als auch an Inhalt als der Hauptteil des Buches angesehen werden muß. Den Beschluß macht ein Anhang über die Konstitution ausgewählter organischer Farbstoffe, dessen Existenzberechtigung in einem Lehrbuch der Kolloidchemie nicht ganz einleuchtet.

Es ist für einen Berichterstatter, der sich selbst mehrfach mit allgemeineren und zusammenfassenden Darstellungen der Kolloidchemie befaßt hat, vielleicht nicht ganz leicht, analoge Arbeiten anderer Forscher völlig unbefangen zu beurteilen. Denn ganz naturgemäß bilden sich bei jedem Lehrbuchschreiber gewisse Vorstellungen über Definitionen seines Gebietes. Wichtigkeit der und jener Ergebnisse usw. heraus, die notwendig verschieden sein werden von den ent-

sprechenden Vorstellungen eines andern Darstellers. Nun kann zwar ein ehrlicher Berichterstatter stets nur seine Meinung über ein Werk sagen, wohl aber kann er in einem Falle, wie dem vorliegenden, nochmals besonders darauf hinweisen, daß er nicht beansprucht in der Beurteilung derartig allgemeiner Fragen die einzig mögliche oder die sicher richtigste Auffassung zu vertreten. Denn es handelt sich hier ja vorwiegend um Zweckmäßigkeitsprobleme, deren Lösungen erst das Feuer der kritischen Zeit zu bestehen haben, ehe sie bestätigt oder verworfen werden können.

Bei weitem am wertvollsten erscheinen dem Berichterstatter die Abschnitte des Buches, die man zu einer speziellen Kolloidchemie zusammenstellen könnte. Es sind dies die Beschreibungen von Herstellungsmethoden, physikalischen, chemischen und kolloidchemischen Eigenschaften einzelner Stoffe, also der Metalle, Hydroxyde, Sulfide usw. Es sind vorwiegend anorganische Stoffe in kolloidem Zustande, aus deren Schilderung die ganz spezielle Kenntnis des Verfassers dieses Gebietes deutlich in die Augen springt. Einzelne Abschnitte, wie z. B. der über das Eisenhydroxyd, erscheinen dem Berichterstatter ganz vorzüglich gelungen, sowohl in bezug auf Darstellung wie in bezug auf Vollständigkeit. Etwas kärglich ist dagegen das Kapitel über Eiweißsole ausgefallen, dessen Abfassung allerdings so lange eine außerordentlich schwierige Aufgabe bleibt, als Wo. Pauli uns noch immer auf seine zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes warten läßt. Daß natürlich auch speziell die Eigenschaften der Goldsole eingehend geschildert worden sind, ist selbstverständlich. In der Tat stellen diese Abschnitte des Buches die ausführlichste, übersichtlichste und modernste Monographie anorganischer Kolloide dar, die wir seit der vortrefflichen, leider schon lange vergriffenen Monographie A. Lottermoser's besitzen. Wer sich auf diesem Spezialgebiete orientieren will, wird sich ausgezeichnet in dem R. Zsigmondy'schen Werke beraten finden.

Nicht in gleicher Weise hat sich der Berichterstatter für die Darstellung der allgemeineren Resultate der Kolloidchemie in dem R. Zsigmondy'schen Werke erwärmen können. Hier findet sich eine ganze Reihe erheblicher Differenzen nicht nur zwischen Verfasser und Berichterstatter, sondern auch zwischen den Ergebnissen anderer namentlich jüngerer Forscher und denen R. Zsigmondy's. Ein Teil dieser Differenzen ist durch inzwischen erfolgte Mitteilungen von R. Zsigmondy in dieser Zeitschrift selbst behoben worden. Auf einige weitere bezüglich der Systematik, Charakterisierung des emulsoiden Zustandes usw. sei auf die im vorliegenden Heft erscheinende Mitteilung des Unterzeichneten hinzuweisen erlaubt, desgleichen auf die letzten Notizen P. P. von Weimarn's. Von anderen Differenzen sei z. B. auf die von R. Zsigmondy, S. 20, mit wunderlichem Nachdruck hervorgehobene sog. Reversibilität von gröberen Suspensionen hingewiesen. Es ist zweifellos richtig, daß grobdisperser Ton z. B. mit Kochsalz reversibel ausgeflockt werden kann; andererseits möge aber der Verfasser diesen Versuch z. B. mit Mastix und Aluminiumsulfat wiederholen; in diesem Falle würde er vermutlich genau wie der Berichterstatter stets eine weitgehend irreversible Koagulation erhalten, die sich keineswegs durch Auswaschen wieder rückgängig machen läßt. Je nach dem Koagulator ist also auch hier — wie sonst (siehe z. B. den Aufsatz des Unterzeichneten im vorliegenden Heft) — der Vorgang reversibel oder irreversibel.

Außerdem aber hat die ganze Frage nach der Reversibilität von Suspensionen nur dann einen Sinn, wenn man außer Koagulator auch den Dispersitätsgrad dabei angibt. Bekanntlich wird die Elektrolyt-empfindlichkeit erst bemerkbar bei gewissen Teilchengrößen (bei Sand nach Atterberg bei 50–20 μ , bei Quarz nach Hilgard schon bei 200 μ ; siehe P. Ehrenberg, Koll.-Zeitschr. 3, 195, 1908). Es ist wahrscheinlich, daß auch die irreversiblen Zustandsänderungen, welche die Koagulation begleiten, erst bei derartigen, womöglich von Fall zu Fall verschiedenen Dispersitätswerten deutlich werden. An der von R. Zsigmondy herangezogenen und verworfenen Stelle des Grundrisses des Berichterstatters wird in Erwägung dieser Umstände auch nur von einer Irreversibilität dieser Elektrolytfällungen „im allgemeinen“ gesprochen. Mag diese Angabe auch zu unbestimmt und aus diesem Grunde vielleicht wertlos sein, so kann sie aber doch augenscheinlich nicht als „gänzlich falsch“ bezeichnet werden.

Im Anschluß an die von R. Zsigmondy selbst in- zwischen zugegebene Unmöglichkeit, Netz- und Wabenstruktur allein ultramikroskopisch zu unterscheiden, und damit ein endgültiges Urteil über die Bütschli'sche Gallerttheorie zu geben, sei noch hervorgehoben, daß es auch unmöglich ist, das Verschwinden und optische Kleinerwerden von Ultramikronen auch als körperliches Verschwinden der betreffenden Teilchen eindeutig zu charakterisieren (S. 249 ff.). Es fehlt hier wie häufig in ultramikroskopischen Arbeiten die scharfe Unterscheidung zwischen optischer Amikroskopie und Dimensions-Amikroskopie. Ein Ultrabild kann m. a. W. durchaus verschwinden oder lichtschwächer und damit kleiner werden, ohne daß dabei im geringsten die Dimensionen des abbeugenden Teilchens kleiner geworden sind, dann nämlich, wenn sich nur seine optische Beschaffenheit geändert hat. Ja, es ist theoretisch und sehr wahrscheinlich auch praktisch durchaus der Fall möglich, daß beim Größerwerden eines Teilchens das Ultrabild lichtschwächer, damit scheinbar kleiner wird oder gar verschwindet. Das kann z. B. eintreten bei einem sich unter dem Ultramikroskop hydratisierenden Teilchen, bei welchem die auch zur Beugung notwendigen Brechungsunterschiede vom Rande aus immer schwächer werden, der zur Beugung notwendige optische Sprung also immer enger sich um den Mittelpunkt des Teilchens heranzieht und schließlich ganz verschwindet. Es steht für den Berichterstatter außer Zweifel, daß derartige und verwandte Prozesse, allgemein Solvatisierung und Desolvatisierung, die regelmäßigsten und häufigsten Veränderungen in solchen Kolloiden sind. Auch der inzwischen von R. Zsigmondy angegebene Befund, daß ein ganzes Stück von Gelatinegallerte gegen reines Wasser stets eine scharfe ultramikroskopische Grenze ergibt, ist nicht beweiskräftig gegen die Auffassung, daß auch in konzentrierten Gallerten eine physische Struktur besteht. Denn kein Forscher hat je behauptet, daß z. B. die Waben O. Bütschli's mit reinem Wasser ausgefüllt sind; im Gegenteil wird stets auch der Wabeninhalt als aus einer Kolloidlösung bestehend angenommen, und zwar werden die Konzentrationen von Wabenwand und -inhalt um so ähnlicher, je konzentrierter das Gesamtsystem ist usw. (Näheres hierüber findet sich in dem in Vorbereitung befindlichen 2. Teil des Grundrisses des Unterzeichneten.) — Auch in bezug auf die historische Verteilung der Fortschritte der Kolloidchemie auf die einzelnen Forscher wären in einigen Punkten Korrekturen vorzuschlagen.

Der Verfasser möge es dem Berichtersteller nicht verübeln, wenn letzterer mit einigem Freimut auch seine abweichenden und ungünstigen Meinungen über einzelne Teile des vorliegenden Werkes nicht zurückgehalten hat. Jeder von uns weiß, was die Kolloidchemie R. Zsigmondy zu verdanken hat, und es ist nicht die größte Ehrung, die man einem verdienstvollen Forscher erweist, wenn man seine weiteren Werke kritiklos entgegennimmt. R. Zsigmondy selbst fordert dazu auf, die höchsten Ansprüche an sein Werk zu stellen, wenn er es ausdrücklich selbst als ein „Lehrbuch“ bezeichnet. Denn was sollte wohl einwandfreier, überzeugender, abgerundeter und abgeklärter sein, als ein Werk, das schon im Titel den Anspruch auf Autorität erhebt.

Schließlich sei noch folgende Bemerkung gestattet. Der Verfasser spricht im Vorwort außerordentlich hart über eine Forschungsrichtung, die ihm ferner liegt, oder an der er sich selbst nicht in dem Maße betätigt hat wie auf anderen Gebieten der Kolloidchemie. Es handelt sich um die Verallgemeinerungen kolloidchemischer Tatsachen zu Gesetzmäßigkeiten, Theorien usw., und R. Zsigmondy meint, daß in der heutigen Kolloidchemie die Gefahr besonders groß wäre, „durch Verallgemeinerungen den Tatsachen Gewalt anzutun, ja unbewußt die Unwahrheit zu verkündigen“. Es wäre nicht schwer, Beispiele dafür heranzuholen, daß auch aus dem Gegenteil von theoretischer Weitsichtigkeit heute in der Kolloidchemie analoge Fehler gemacht werden, und daß dies keine Spezialität nur der einen Forschungsrichtung ist. R. Zsigmondy spricht in dem vorhergehenden Satze von dem „Taktgefühl“ in der Kolloidchemie. Ist eine solche übermäßig harte Verurteilung oder Warnung vor einer besonderen Forschungsrichtung wirklich ein Beispiel für die Anwendung dieses Taktes? Gilt nicht für das wissenschaftliche Ringen mit dem Unbekannten mehr als irgendwo ein „catch as can“? Haben nicht alle Wege und Methoden der Forschung gleiche Berechtigung, alle spezifischen Forschungsarten und begabungen Anspruch auf gleiche Wertschätzung, falls sie ehrlich ihr Bestes zu liefern sich bemühen, woran doch niemand zweifelt? Und ist es nicht einfach ein natürlicher Prozeß, die Eigentümlichkeit der Jugend der Kolloidchemie, wenn die so viel schnelleren Gedanken von allen und nach allen möglichen Richtungen vorausseilen den zeitraubenderen, bedächtigen Einzeluntersuchungen? Es wird gewiß einmal die Zeit kommen, in der selbst Untersuchungen über den Einfluß des Dispersitätsgrades auf physikalisch-chemische Eigenschaften oder gar neue Herstellungsmethoden für kolloides Gold langweilig erscheinen werden, weil wir schon zu genau wissen, was herauskommen wird. Freuen wir Zeitgenossen uns doch an der Ueppigkeit auch der Gedanken, nicht nur der Erscheinungen, welche die junge Kolloidchemie heute noch entwickelt! Man kann sich so gar nicht vorstellen, daß eine solche Freude zu zuletzt nicht auch auf die Bedächtigsten unter uns ansteckend wirken und damit eine freundlichere Beurteilung auch dieser Forschungen veranlassen sollte. Und welches Mittel schützt wohl sicherer gegen die Gefahr einer dogmatischen Versteinerung und der aus ihr folgenden Sterilität einer Wissenschaft, als die möglichst breite und vielseitige Anlage auch ihrer theoretischen Basis? Wo. O.

Photochemische Versuchstechnik. Von J. Plotnikow. Leipzig 1912. Akademische Verlagsgesellschaft. (XV und 371 Seiten mit zahlreichen Figuren.)

Vorliegendes Buch ist eine außerordentlich zweckmäßige und interessante Zusammenfassung der Methoden und Apparate der wissenschaftlichen Photochemie. In bemerkenswerter Vollständigkeit wird die wissenschaftliche Technik nicht nur aller Klassen von photochemischen Versuchen, sondern auch die der wichtigsten optischen Messungen geschildert. Man findet Auskunft über Lichtquellen (Quecksilberbogenlicht, Metallbogenlicht und Funkenlicht, Kohlenbogenlicht, gefärbte Flammen, Nernstlampen, Röntgenlampen usw.), über Lichtthermostaten, über Photometrie, Lichtabsorption und Kolorimetrie, Refraktion und optische Drehung, ferner über eine große Anzahl photochemischer Vorlesungsversuche usw. und zum Schluß eine Reihe photochemisch wichtiger Tabellen.

Die meisten der beschriebenen photochemischen Apparate sind von der Firma F. Köhler, Leipzig, zu beziehen. Es wirkt aber außerordentlich unangenehm, wenn bei den von dieser Firma hergestellten und in das Buch übernommenen Zeichnungen der großgedruckte Firmenname zuweilen die Hälfte der ganzen Figur ausmacht oder sich mit den Erklärungsbuchstaben vermischt. In einem wissenschaftlichen Buche wäre zum mindesten eine in der Größe der Buchstaben bescheidenere Empfehlung der Apparate einer Firma am Platze, statt daß das Firmenschild z. B. als Flaschen- vignette benutzt wird. Der Verfasser hat zweifellos selbst zu einem erheblichen Maße an der Ausbildung der photochemischen Apparatur beigetragen und es ist sein gutes Recht, dies an geeigneter Stelle zu erwähnen. Immerhin ist auch hier ein großer Unterschied vom Standpunkte des Rechts — und dem des Geschmacks; von letzterem aus erscheint der Name „Joh. Plotnikow“ etwas reichlich.

Das Buch ist auf das angelegentlichste jedem zu empfehlen, der sich mit Lichtreaktionen beschäftigt. Wo. O.

Patentbesprechungen

aus dem Gebiete der angewandten Kolloid-Chemie.

Die ersten Daten geben die Patentanmeldung, die eingeklammerten Daten die Patentschriftausgabe an.)

Verfahren und Vorrichtung zum Räuchern von Kautschukmilchsaft. Nr. 251 728. 30. 3. 1911 (9. 10. 1912). Robert Derry, Singapore. — Die Gewinnung von Kautschuk aus dem Milchsaft kautschukliefernder Pflanzen erfolgt u. a. dadurch, daß der Milchsaft durch Räuchern zum Gerinnen gebracht wird. Hierzu bedient man sich Räuchervorrichtungen mit einem außerhalb der Räucherammer liegenden Vorratsbehälter für den Milchsaft, aus dem derselbe mechanisch auf die Trockenfläche gebracht wird. Durch aus undichten Stellen der Räucherammer entweichenden Rauch kann der in dem dicht an der Kammer befindlichen Vorratsbehälter lagernde Milchsaft oberflächlich zum Gerinnen gebracht und die Förderung des Milchsaftes nach der Räucherammer gestört werden. Gemäß vorliegender Erfindung wird der zu räuchernde Kautschukmilchsaft aus einem Behälter mittels eines endlosen Förderbandes entnommen und darauf in dünner Schicht durch die Räucher- bzw. noch durch eine besondere Heizkammer geführt. Diese Einrichtung gestattet, den Vorratsbehälter von der Räucherammer weiter zu entfernen, so daß Rauch aus letzterer auf den Inhalt des Behälters nicht einzuwirken vermag. Die Patentschrift