

wickelten NO-Volumens) die vollzogene Einwirkung ermittelte. Die Ergebnisse seiner Arbeit sind nun geeignet, in ähnlicher Weise graphisch dargestellt zu werden, wie es mit Erfolg für verschiedenartige Vorgänge benutzt wurde, um deren Analogie mit Adsorptionsprozessen zu erweisen. Werden nämlich die Konzentrationen der von Vieille benützten Säuren aus den dort angegebenen spezifischen Gewichten, nach der Tabelle von Lunge und Rey auf Mole  $\text{HNO}_3$  pro l umgerechnet, als Abszissen, ferner die in den betr. Nitrocellulosen enthaltenen Salpetersäuremengen, nach Vieilles Werten

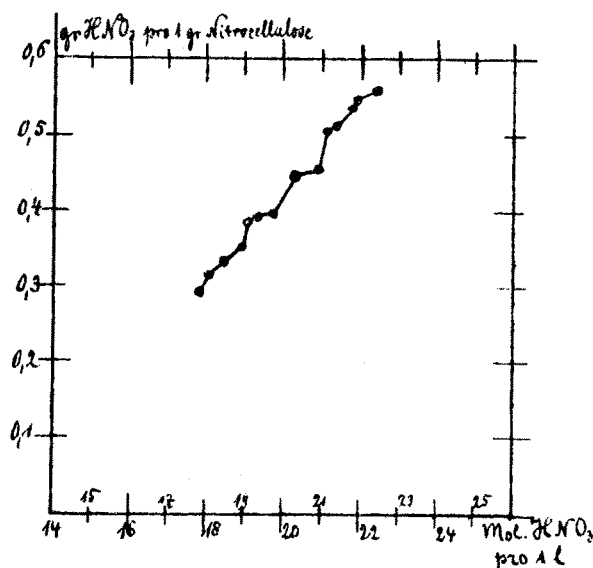


Fig. 1.

der aus je 1 gr entwickelten NO-Volumina auf gr  $\text{HNO}_3$  pro 1 gr Substanz umgerechnet, als Ordinaten aufgetragen, so ergibt sich das in Fig. 1 verzeichnete Bild.

Die Beziehung zwischen Konzentration der verwendeten Säure und Nitrationsgrad der entstehenden Nitrocellulosen drückt sich also keineswegs durch eine stetige Kurve aus, und offen-

bar wollte Vieille geradezu zeigen, daß bei graduell steigender Konzentration gemäß dem Auftreten verschiedenartiger molekularer Bindungen der Salpetersäure deren Gehalt in den verschiedenen Nitrocellulosen nicht stetig, sondern sprunghaft zunimmt, was die Figur auch gut erkennen läßt. Jedenfalls erinnert diese Beziehung in keiner Weise an den Verlauf der überaus charakteristischen Adsorptionsisotherme woraus unzweifelhaft zu schließen ist, daß wir es hier nicht mit einem Adsorptionsvorgang zu tun haben und daß demgemäß Nitrocellulosen keine Adsorptionsverbindungen sind.

Die in den letzten Dezennien vielfach erkannte Wichtigkeit der Ergebnisse der Kolloidforschung zur Erklärung verschiedener, auf andere Weise dem Verständnis schwer zu erschließender Vorgänge, mag den Versuch Justin-Muellers veranlaßt haben, die theoretisch noch nicht aufgeklärte Nitrierung der Cellulose auf Grund der Kolloidforschung und der hiermit enge zusammenhängenden Erkenntnis der Adsorptionsvorgänge zu erörtern. Der Begriff der Adsorption ist nun dank der vielseitigen hierüber geförderten Arbeit neuerdings ein so bestimmter geworden, daß es keineswegs angeht, ihm beliebig Vorgänge, für die eine andere Erklärung noch aussteht, unterordnen zu wollen. Ueberhaupt wird nur eine klare Erkenntnis der spezifischen Eigenschaften des Kolloidzustandes verhüten, daß allzu weitgehende theoretische Schlüsse aus den Ergebnissen der Kolloidforschung auf angrenzende Wissensgebiete gezogen werden und daß einer Periode, während der man die verschiedensten Fragen durch das Schlagwort: »Beziehung mit dem kolloiden Zustand« lösen zu können glaubt, notwendig eine Ernüchterung folgt, welche die Anwendbarkeit unseres Wissens über die Kolloide auf bestimmte, durch die Fortschritte der Experimentalforschung zu kennzeichnende Grenzen beschränkt.

Fürstenwalde, im Oktober 1907.

## Ueber die Möglichkeit der Erweiterung der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze. .

Von P. P. von Weimarn, St. Petersburg.

Bei meinen Forschungen auf dem Gebiete der Chemie und Physik der Kolloide, deren Resultate ich zum Teil in der Abhandlung »Zur Lehre von den kolloiden, amorphen und kristallinen Zuständen«<sup>1)</sup> übersichtlich dargelegt habe,

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kolloid-Chemie Bd. II, Heft Nr 3.

setzte ich mir zum Ziel, auf rein experimentellem Wege, mit Hilfe nur unmittelbarer Versuche und unabhängig von theoretischen und hypothetischen Kombinationen, einige allgemeine Fragen über die verschiedenen Zustände der Materie zu beantworten.

Durch unmittelbare mikro- und ultramikroskopische Beobachtungen habe ich experimentell die kristalline Natur der stofflichen Massen bewiesen, wobei die Dimensionen dieser Kriställchen sich bis an der Grenze der ultramikroskopischen Sehmöglichkeit liegend ergaben. Als direktes Resultat dieser Tatsachen kann man behaupten, daß die Chemie und Physik der Kolloide sich in nichts von der Chemie und Physik der sich in äußerst feinverteiltem Zustande befindlichen kristallinen Stoffe unterscheidet.

Die Erforschung der Veränderungen in den Eigenschaften der kristallinen Körper bei progressiver Zerkleinerung derselben ermöglicht ein Urteil über die wahre Natur der Lösungen, Flüssigkeiten und Gase, und man muß daher eine derartige Ergründung als eine besonders wichtige unter der Zahl der Fragen ansehen, mit denen sich die Physik und Chemie der Kolloide beschäftigt.

Am Ende meiner Abhandlung »Zur Lehre von den kolloiden, amorphen und kristallinen Zuständen« habe ich eine Reihe von Sätzen aufgestellt; der letzte Satz handelt von der Natur der Lösungen, der chemisch gleichartigen Flüssigkeiten und der Gase, und hat den Inhalt, daß beim Lösen, Schmelzen und Verdampfen die individuellen kristallinen Massen zwar einige Umwandlungen erleiden, doch nie ihre kristalline Struktur, d. h. die vektorielle Lage im Raume der ihnen eigenen Kräfte verlieren können, oder mit anderen Worten, daß die kristalline Struktur unmittelbar die inneren Eigenschaften der Materie ausdrückt.

Alle übrigen Sätze sind Ergebnisse hunderter unmittelbarer Versuche an mehr als hundert verschiedenen Stoffen. Dasselbe kann ich jedoch von diesem letzten Satz nicht sagen, der zwar das einfachste und natürlichste Ergebnis meiner Untersuchungen bildet, doch nur auf Grund seiner Folgerungen auf indirektem experimentellen Wege bekräftigt werden konnte, wie dies in meinen demnächst erscheinenden Abhandlungen »Von den Zuständen der Materie« dargelegt werden wird.

Da aber der letzte Satz mir am wertvollsten erscheint und ich meine ganze Untersuchung im Hinblick auf ihn unternommen habe, so richtete sich mein Bestreben vor allen Dingen darauf, einen Weg zu finden, um ihn mit Hilfe unmittelbarer Versuche zu beweisen. Der einzige und natürlichste Weg bestand in der Erweiterung der Grenzen des Sehvermögens in den jetzigen Ultramikroskopen.

Die Theorie der Inneren Diffusion der Strahlen, die beim Durchgang eines Strahlenbüschels durch ein sogenanntes »trübes Mittel«, welches (im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes) sehr kleine Teilchen eines Stoffes enthält, beobachtet wird, gestattet die Möglichkeit einer Erweiterung der Grenzen des Sehvermögens im Ultramikroskop vor auszusehen.

Strutt (Lord Rayleigh) zeigte, daß die Größe der inneren Diffusion der Strahlen inversproportional  $\lambda^4$  (der Wellenlänge des Lichtes in der vierten Potenz) ist, d. h. daß äußerst kleine materielle Teilchen vorwiegend Lichtstrahlen mit geringer Wellenlinie reflektieren. Außerdem ist es klar, daß ein genügend kleines materielles Teilchen die roten Strahlen nicht mehr zerstreuen wird, da die Wellenlänge dieser Farbe lang ist und ein verhältnismäßig kleines Teilchen nicht ein Hindernis für den Durchgang dieser Strahlen sein kann, während für das ultraviolette Bündel mit kleiner Wellenlänge dasselbe Teilchen ein undurchdringliches Hindernis für den freien Durchgang ultravioletter Strahlen bilden kann. Aus diesem Grunde müssen die ultravioletten Strahlen da Teilchen nachweisbar machen, wo die übrigen Strahlen von größerer Wellenlänge es nicht tun können.

Lord Rayleigh's Theorie wurde wiederholt einer experimentellen Kontrolle unterworfen und hat jetzt in der Wissenschaft endgültig Boden gefaßt. Es ist leicht einzusehen, daß die Strahlen des violetten Teiles des Spektrums mehr als zehnmal stärker zerstreut werden, als die roten Strahlen, und daß die ultravioletten Strahlen mittlerer Wellenlänge etwa 75 mal stärker zerstreut werden, als das sichtbare Licht mittlerer Wellenlänge.

Wenn schon durch Anwendung von ultraviolem Licht in einem gewöhnlichen Mikroskop, der Art, wie es das optische Institut von Karl Zeiß in Jena unlängst verwandt hat, dessen differenzierende(?) Fähigkeit schon bedeutend vergrößert wurde, so sind von einem Zusammenwirken des ultravioletten Lichtes mit einem Ultramikroskop noch größere Resultate zu erwarten, indem die Grenze des Sehvermögens in einem solchen bedeutend erweitert wird.

Dies tritt mit aller Anschaulichkeit hervor bei vergleichendem Nebeneinanderstellen zweier Formeln, von denen die eine die differenzierende Fähigkeit des gewöhnlichen Mikroskops, die andere die Kraft des diffundierenden Lichtes, welches eine hervorragende Rolle in der Ultramikroskopie spielt, bestimmt.

$$d = \frac{\lambda}{2a} \text{ und } J = \frac{A}{\lambda^4} \left( 1 - \frac{KZ}{\lambda^4} \right)$$

wenn  $a = n \sin \varphi$ ,

z der von den Strahlen durchlaufene Weg ist, und A und K konstante Größen sind.

Ich bemerke noch, daß Lord Rayleigh ebenfalls gezeigt hat, daß die blaue Farbe des Himmels, als eines »trüben Mittels«, durch die Wirkung der Massen der Materie erklärt werden kann, die gleich sind den hypothetischen molekularen Massen des Stoffes, der Gasmolekeln, aus denen die Luft besteht.

Die Anwendung des ultravioletten Lichtes in der Ultramikroskopie erlaubt, nach Maßgabe der Entdeckung neuer intensiver Quellen des ultravioletten Lichtes von immer kleinerer Wellenlänge, nicht nur Stoffmassen von geringeren Dimensionen, als  $5 \mu\mu$  zu sehen, d. h. die Grenzen des jetzigen Ultramikroskops zu überschreiten, sondern das Sehvermögen wahrscheinlich auch noch über die hypothetischen Dimensionen der Molekeln hinaus zu erweitern.

Die praktische Verwirklichung der dargelegten Ideen kann keine besonderen Schwierigkeiten bieten, da dank den zahlreichen Arbeiten auf dem Gebiete des ultravioletten Lichtes die Quellen desselben, sowie auch die Einrichtungen, mit Hilfe deren es möglich ist, die Messungen der Wellenlänge erfolgreich durchzuführen, genügend gut ausgearbeitet sind. Da zudem die ultravioletten Strahlen denselben Gesetzen unterworfen sind, wie die Strahlen des sichtbaren Lichtes, so kann man zu ihrer Verwendung ein Ultramikroskop von beliebigem System verwenden, etwa das Siedetopf und Zsigmondy'sche, das Cotton und Moutton'sche oder das Reichert'sche; nur wäre es notwendig, das Glas durch

Quarz, oder noch besser Fluorit, zu ersetzen, und bei Verwendung von Strahlen mit sehr kleiner Wellenlänge (nahe bei  $0,1 \mu$ ) das Ultramikroskop so einzurichten, daß man möglichst aus allen seinen Teilen die Luft auspumpen kann. Zwecks Beobachtung der Erscheinungen müßte man sich entsprechend fluoreszierender Lichtschirme, sowie zum Fixieren derselben lichtempfindlicher Platten, die bei sehr kleinem  $\lambda$  ohne Gelatine hergestellt sein müßten, bedienen.

Als Quellen ultravioletten Lichtes kann man die Quecksilber- oder Kadmiumlampe in einer Quarzhülle oder andere funkengebende Quellen ultravioletten Strahlen verwenden.

Nachdem ich mich von der Möglichkeit, meine hier angeführten Ideen praktisch zu verwirklichen, überzeugt hatte, übergab ich das Recht der Herstellung bequem zu handhabender Apparate auf Grund derselben dem optischen Institut C. Reichert in Wien; die außerordentliche Einfachheit und die scharfsinnige Konstruktion des Ultramikroskops dieser Firma (des »Spiegelkondensators«) lassen mit Gewißheit erwarten, daß auch das Ultramikroskop mit Anwendung des ultravioletten Lichtes oder »Ueberultramikroskop« dieselben Vorzüge wird aufweisen können.

Zum Schlusse dieser Notiz erlaube ich mir noch a priori die Gewißheit auszusprechen, daß der neue Apparat nicht nur mir die Möglichkeit geben wird, unmittelbar die Richtigkeit des letzten Satzes meiner Arbeit zu beweisen, sondern auch in den Händen der Naturforscher ein neues Werkzeug zu tieferer Ergründung unseres Begriffes der »Materie« sein wird.

Chemisches Laboratorium des kaiserl. Berginstitutes  
Kaiserin Katharina II. zu St. Petersburg.

## Die Tone als semipermeable Wände und Mittel zur Klärung von Fabrik- und Abwässern.

Von P. Rohland.

In meiner letzten Mitteilung<sup>1)</sup> über dieses Thema hatte ich schon darauf hingewiesen, daß die Gesetzmäßigkeit, nach der koagulierte Kolloide von einer Kolloidlösung nichts aufzunehmen vermögen, während sie löslichen Kristalloiden die Diffusion gestatten, keine starre Gültigkeit besitzt. Vielmehr weist die Diffu-

sionsgeschwindigkeit nur große Unterschiede in ihren Beträgen auf; sie ist um so größer, je ausgeprägter die Kristalloidnatur eines Stoffes ist, und um so kleiner, je deutlicher die Kolloidnatur hervortritt. Bei der Kieselsäure stieß Graham gerade auf einen Fall, in dem die Durchgangsgeschwindigkeit gleich Null war.

Auch den hochplastischen Tonen aus Striegau i. Schles. gegenüber, deren Zusammensetzung der Analyse nach die folgende ist:

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 28. 11. 1905. Die Tone als semipermeable Wände.