

Kolloidchemie und Photographie. Ueber die Trübung des Chlorsilbers.

Von Richard Lorenz (Frankfurt a. M.). (Eingegangen am 31. Januar 1918.)

In Koll.-Zeitschr. 21, Heft 4 beschreibt Herr Lüppo-Cramer unter obigem Titel die Erscheinung der Trübung belichteter Chlorsilber-Kristalle, wobei er auch ein entsprechendes Mikrophotogramm abbildet. „Bei der direkten mikroskopischen Beobachtung sieht man in jedem einzelnen Kristalle deutlich zahllose dunkle Punkte“, während „die Blaufärbung zunächst mikroskopisch keinerlei Inhomogenität erkennen läßt“. Hiernach scheint Herr Lüppo-Cramer übersehen zu haben, daß diese Erscheinungen bereits recht genau beschrieben, erforscht und photographiert worden sind, wie aus meinen diesbezüglichen Arbeiten hervorgeht¹⁾. In diesem Teile der Arbeit von Herrn Lüppo-Cramer ist also nichts neues enthalten, die von mir angewendete ultramikroskopische Untersuchung ist recht viel weitgehender und ergebnisreicher gewesen. Herr Lüppo-Cramer spricht dann am Schlusse seiner Ausführungen noch die Vermutung aus: „Was aber bei so weit fortgeführter Belichtung mikroskopisch direkt sichtbar wird, wird im Grunde wohl auch in früheren

Stadien der Belichtung eintreten.“ Diese „Vermutung“ ist ganz richtig, nur ist zu bemerken, daß sie durch die soeben erwähnten ultramikroskopischen Untersuchungen an Chlorsilber-Kristallen bereits überholt, ja schon zur Gewißheit geworden ist. Da die Theorie der photographischen Erscheinungen, welche ich in Erkenntnis ihres Zusammenhanges mit den von mir entdeckten Metallnebeln („Pyrosolen“) im Anschluß an die Anschauungen meines unvergeßlichen Freundes Richard Abegg über die Silberkeimtheorie des latenten photographischen Bildes bereits 1905 in meinem Buche über die Elektrolyse geschmolzener Salze²⁾ eingehend vorausgesagt, begründet und im Gegensatz zu den damals in photographischen Kreisen herrschenden Anschauungen (denen damals auch Herr Lüppo-Cramer eifrig huldigte) verteidigt und später selbst experimentell bestätigt habe, jetzt auf photographischen Gebiete durchaus zur herrschenden wird, so scheint es mir an der Zeit, meine diesbezügliche Priorität feststellen und wahren zu sollen.

Frankfurt a. M.

Institut für physikalische Chemie
der Universität und des physikalischen Vereins.

¹⁾ Richard Lorenz u. W. Eitel, Neue Untersuchungen über Metallnebel Nr. 1, 2, 3, Zeitschr. f. anorg. Chem. 91, 46; 57, 61 (1915); Richard Lorenz u. K. Hiege, Zeitschr. f. anorg. Chem. 92, 27 (1915); Richard Lorenz, Neue Untersuchungen über Metallnebel, Phys. Zeitschr. 16, 204 (1915); Rich. Lorenz, Metallnebel u. Pyrosolen, Koll.-Zeitschr. 18, 177 (1916).

²⁾ Richard Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze 2 (Halle a. S. 1905, W. Knapp), 64, Kap. „Latentes photographisches Bild“.

Chemische Zeitreaktionen bei Kolloiden.

Von D. Vorländer.

(Eingegangen am 4. Februar 1918.)

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.)

Die Mitteilung¹⁾ von J. Reitstötter über „Die Hemmung der Bildung von Berlinerblau und anderen Reaktionen in $Al(OH)_3$ -Solen“ aus dem Laboratorium von Prof. H. Freundlich, Braunschweig, gibt mir Anlaß, auf meine Untersuchungen über die Bildung und Zersetzung des Berlinerblaus hinzuweisen²⁾. J. Reitstötter und ebenso J. A. Gann³⁾ nehmen an, daß die Reaktion von

Ferrozyanion mit Ferriion Fe^{+++} in Form von Eisenchlorid als gewöhnliche Ionenreaktion ein sehr rasch verlaufender Vorgang ist, der durch Aluminiumoxydhydratsol verlangsamt wird. Diese Annahme ist unzutreffend. Nach meinen Versuchen ist die Reaktion zwischen Ferrisalzlösungen und Ferrozyansalzen eine langsam verlaufende Zeitreaktion, welche durch den Kolloidzustand der Ferrisalzlösungen verursacht und durch Salze, Säuren u. a. in verschiedener Weise beeinflusst wird. Diese Zeitreaktion wird auch durch Aluminiumoxydhydrat in irgend einer Richtung beeinflusst werden. Indessen

¹⁾ J. Reitstötter, Koll.-Zeitschr. 21, 197 (1917).

²⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 46, 181 und 1612 (1913); W. Strube, Zeitreaktionen bei Kolloiden (Diss., Halle 1914).

³⁾ J. A. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 64 (1916).

muß bei Beantwortung der Frage zum Vergleich der Gang der entsprechenden Zeitreaktion Ferrisalz + Ferrozyankalium herangezogen werden. Da Gann und Reitstötter diese Verhältnisse nicht berücksichtigt haben, so sind sämtliche Ergebnisse ihrer Versuche fragwürdig.

Reitstötter bringt ferner Ferrizyankalium mit Ferrosalzen zusammen und findet, daß diese Reaktion durch Aluminiumoxydhydrat nicht gehemmt wird. Nach meinen Versuchen ist das ohne weiteres verständlich, denn die Reaktion von Ferrosalz + Ferrizyankalium ist keine Zeitreaktion und verläuft momentan. Der Unterschied im Verhalten von Ferro- und Ferrisalzlösungen findet sich in ähnlicher Weise bei Zinnoxidul- und Zinnoxid-Salzlösungen. Zinnoxidulsalze reagieren momentan mit Schwefelwasserstoff; Zinnoxidsalzlösungen geben wegen ihres Kolloidzustandes mit Schwefelwasserstoff eine normale Zeitreaktion. Es gibt also vielleicht Ferroionen und Stannoionen,

aber „freie“ Ferriionen von der Zusammensetzung Fe^{+++} und Stannionen Sn^{++++} gehören zu den sagenhaften Gebilden, an denen die Chemie so reich ist.

Reitstötter findet eine weitere Zeitreaktion bei Zusatz von Aluminiumoxydhydrat zu einer Mischung von Kongoblausol und Natriumbikarbonat. Auch hier fehlt der Vergleich mit der zu erwartenden Zeitreaktion zwischen Kongoblau und Natriumbikarbonat ohne Zusatz des Aluminiumoxydhydrats

In Ergänzung der Angaben in den Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 46, S. 191, kann ich mitteilen, daß das Alkoholat-Eisenoxydhydrat nach Grimaux sich bei der elektrischen Kataphorese tatsächlich als negatives Kolloid erwies, während das Eisenoxyd-Hydrosol nach Graham positiv war. Die Berlinerblaubildung durch Adsorption von Ferrozyanwasserstoff verläuft bei beiden Eisenoxydhydraten als Zeitreaktion.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

Cohen, E., u. W. D. Helderman, Physikalisch-chemische Studien am Kupfer. I. (Zeitschr. f. physik. Chem. 87, 419—425, 1914.)

Wie diese und einige folgende Abhandlungen (S. 409, 426, 431) beweisen, dürfte man sich nicht wundern, wenn Geräte aus Kupfer, Zink, Kadmium ebenso wie diejenigen von Zinn unter besonderen Bedingungen zu Pulver zerfallen würden. Diese Dispersitätserhöhung würde mit einem Uebergang in eine andere Modifikation des Metalls zusammenhängen. Denn auch diese Metalle, welche unter 100° einen Umwandlungspunkt besitzen, finden sich bei Zimmer-temperatur infolge hartnäckiger Verzögerungserscheinungen in einem metastabilen Zustand. R. E. Lg.

Colson, A., Ueber den irrationalen Charakter der Löslichkeitsformeln und die Befeuchtungswärmen. (Compt. rend. 162, 222—224, 1916.)

Die Theorie von Le Chatelier setzt voraus, daß die Auflösungswärme eines festen Stoffes erheblich von seinem Dispersitätsgrad abhängig ist. Das ist jedoch nicht der Fall. R. E. Lg.

Faust, O., Die innere Reibung von Flüssigkeiten unter hohem Druck. (Zeitschr. f. physik. Chem. 86, 479—495, 1914.)

Mittelst eines neuen Viskosimeters, das zur Messung der inneren Reibung von Flüssigkeiten bei allseitig gleichen Drücken bis zu 3000 kg pro qcm geeignet ist, ergibt sich am Aethyläther, Aethylalkohol und Schwefelkohlenstoff, daß in Gebieten kleiner Volumina, in denen nach Tammann die Molekularattraktion konstant ist, die innere Reibung einem Verhalten zustrebt, das sich durch eine einfache lineare Funktion des Volumens ausdrücken läßt. R. E. Lg.

Hein, P., Untersuchungen über den kritischen Zustand. (Zeitschr. f. physik. Chem. 86, 385—426, 1914.)

Die Arbeit enthält auch eine Diskussion über die Nebelerscheinungen, welche für die Erkenntnis der kritischen Zustände eine so wichtige Rolle spielen. Sie können offenbar nur auf das Vorhandensein zweier Phasen derselben Materie zurückgeführt werden. Hein neigt zu der Ansicht, daß die Verschiedenheit der Gasen und Fluidonen auf eine verschiedene Masse der Molekeln zurückzuführen sei. R. E. Lg.

Knudsen, M., Die Verdichtung von Metalldämpfen am abgekühlten Körper. (Ann. d. Physik. [4] 50, 472—488, 1916.)

Alle Moleküle von Hg-Dampf, die auf eine auf -140° abgekühlte Glasoberfläche treffen, werden davon zurückgehalten. Es bildet sich zuerst ein bräunlich durchsichtiger, ganz schwach spiegelnder Belag. Bei -130° wird dagegen ein Teil der Moleküle reflektiert. R. E. Lg.

Mecklenburg, W., Die Adsorption. (Naturw. Wochenschr. N. F. 15, 409—418, 1916.)

Den Adsorptionserscheinungen liegt nicht nur eine einzige Ursache zugrunde, sondern mehrere. So ein Bestreben zur Erniedrigung der Grenzflächenspannung, elektrostatische Anziehungen und Abstoßungen und schließlich auch chemische Umsetzungen. Deshalb ist eine vollkommene Deutung ihres Wesens vorläufig noch nicht möglich. Mecklenburg bevorzugt aber die Theorie, welche die Ursache der Adsorptionserscheinungen in die Grenzfläche zwischen den verschiedenen Phasen legt, vor der Lösungstheorie und der chemischen Theorie. — Durch Festlegung der Adsorptionskurve allein ist eine Verteilungsreaktion nicht aufgeklärt, insbesondere ist damit auch nicht der