

von Vergleichszahlen handelt. Die Reduktion des Kupferoxyduls führte ich mit Leuchtgas aus, nachdem ich festgestellt hatte, daß dieses für diesen Zweck rein genug sei. Die Filterröhren wurden für neue Bestimmungen mit Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und waren so sehr lange gebrauchsfähig.

Als Mittel aus mehreren Bestimmungen ergab sich, daß Pergamynstoff etwas weniger Zucker liefert als Sulfitstoff, daß also Hydratisierung im Holländer bei seiner Bereitung nicht stattgefunden hat, denn er hätte, wenn dies der Fall wäre, mehr Zucker liefern müssen als seine Ausgangssubstanz, der Sulfitstoff. Die Abnahme der Zuckermenge beim Pergamynstoff erklärt sich leicht aus der schon oben beobachteten Erscheinung, daß durch das Verdünnen im Holländer etwas Zucker liefernde Substanz verloren geht. Die Ergebnisse meiner Arbeit kann ich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Es ist mir nicht gelungen, einen vom Zellstoff verschiedenen „Zellstoffschleim“ zu isolieren.
2. Der Gummi spielt bei der Pergamynbereitung keine wesentliche Rolle.
3. Sulfitstoff und Pergamynstoff enthalten etwa gleichviel in Wasser Lösliches.
4. Aus Sulfitstoff wie aus Pergamynstoff läßt sich derselbe Zucker (Xylose) gewinnen.
5. Im Pergamyn befindet sich weniger Pentosan und Methylpentosan als im Sulfitstoff.
6. Hydratisierung des Zellstoffs findet im Holländer nicht statt.
7. „Zellstoffschleim“ ist in feine Fibrillen zerschlagener Zellstoff, der dem im Wasser schwebenden Papierstoff gallertige Beschaffenheit erteilt.

Die genauen Einzelheiten dieser Arbeit sind in meiner Doktordissertation enthalten. (*Untersuchungen über Pergamyn — Veränderung von Zellstoff durch Trocknung.* Von Dr. Hans Hoffmann. Preis 2 M. Zu beziehen durch die Papier-Zeitung.)

## Kolloidfällung und Adsorption<sup>1)</sup>.

Von H. FREUNDLICH.

(Eingeg. d. 14./3. 1907.)

Mit Hilfe des Ultramikroskops haben Siegel und Zsigmondy endgültig bewiesen, daß die sogen. kolloidalen Lösungen oder Sole nicht zu den wahren Lösungen zu rechnen sind, sondern vielmehr als Suspensionen eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit aufgefaßt werden müssen. Unter der großen Anzahl kolloidalen Lösungen sind zwei Klassen zu unterscheiden: entweder tritt der suspendierte Stoff mit dem umgebenden Wasser in Wechselwirkung, er ist quellungsfähig, dann hat man ein hydrophiles Sol; zu diesen gehören die Lösungen der Eiweißstoffe, Stärke usw.; oder der suspendierte Stoff quillt nicht, dann hat man ein hydrophobes Sol, zu denen die kolloidalen

Lösungen der Metalle, der Sulfide, der Hydroxyde (zum Teil) zu zählen sind. Die nachfolgenden Betrachtungen beziehen sich ausschließlich auf die hydrophoben Sole, die der Untersuchung geringere Schwierigkeiten bereiten.

Man kann diese wieder in zwei Gruppen sondern, in positive und negative Sole, und zwar gibt ihr Verhalten gegen den elektrischen Strom zu dieser Unterscheidung den Anlaß. Die suspendierten Teilchen verhalten sich nämlich wie positiv oder negativ geladen und wandern entsprechend beim Stromdurchgang zur Kathode oder Anode. Bei weitem die meisten Sole sind negativ, so die kolloidalen Lösungen der Metalle, Sulfide usw., nur die einiger Hydroxyde ( $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{Al(OH)}_3$  u. a.) sind positiv.

Von dem Vorzeichen des Sols hängen nun eine Reihe anderer Eigenschaften desselben ab; zunächst sein Verhalten gegen Elektrolyte. Setzt man eine Salzlösung zu einer kolloidalen Lösung, so ballen sich die suspendierten Teilchen zu Flocken, die sich absetzen. Es zeigt sich nun, daß bei negativen Solen die Kationen vor allem für die Fällung maßgebend sind; um eine bestimmte Menge eines Sols völlig auszuflocken, ist eine um so geringere Konzentration des Salzes erforderlich, je höherwertig das Kation ist; gleichwertige Kationen wirken in äquivalenten Mengen etwa gleich stark flockend. Von dieser Regel weichen die Säuren, die Salze der Schwermetalle und organischen Basen insoweit ab, als sie viel geringere Konzentrationen erfordern, als es ihrer Wertigkeit entspricht, während die Basen und Salze der organischen Säuren höhere Konzentrationen erfordern. Gerade umgekehrt verhalten sich positive Sole. Hier kommt es auf die Wertigkeit der Anionen an, Basen und Salze mit organischen Anionen wirken stärker flockend, Säuren und Salze organischer Basen dagegen schwächer.

Eine andere Erscheinung, die mit dem Vorzeichen des Sols verknüpft ist, besteht darin, daß von den Flocken eines negativen Sols immer etwas Base mitgerissen wird, von denen eines positiven dagegen etwas Säure und zwar beide in äquivalenten Mengen. Es tritt also eine teilweise hydrolytische Spaltung des Elektrolyten ein.

Obwohl man weiß, daß es sich bei der Fällung um einen sehr verwickelten Vorgang handelt, bei dem z. B. die sogen. Brown'sche Bewegung der suspendierten Teilchen eine Rolle spielt, gelingt es doch, weiteren Einblick zu gewinnen, ohne daß man sich ein allzusehr ins einzelne gehendes Bild des Mechanismus zu machen braucht. Dies dankt man der Erkenntnis der Tatsache, daß ein enger Zusammenhang zwischen der Stabilität eines Sols und seiner sogen. Neutralisation besteht; unter Neutralisation ist folgende Erscheinung verstanden: Setzt man zu einer kolloidalen Lösung etwas Salz hinzu, so wandern die suspendierten Teilchen beim Stromdurchgang langsamer zum entgegengesetzten geladenen Pol. Sobald die Elektrolytkonzentration so groß geworden ist, daß die Teilchen gar nicht mehr wandern, also sich wie neutral verhalten, tritt die Ausflockung ein.

Man gelangt somit zu der Vorstellung, daß eine bestimmte Menge Kationen z. B. an die Oberfläche

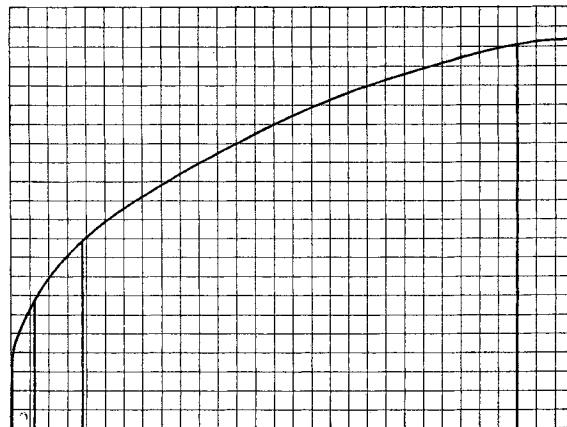
<sup>1)</sup> Auszug aus einem Vortrag, gehalten im Bezirksverein Sachsen-Thüringen des Vereins Deutscher Chemiker am 24./2. 1907.

der Teilchen eines negativen Soles gelangen muß, um diese zu neutralisieren; es ballen sich dann, aus noch unbekannten Gründen, die Teilchen zusammen und schließen diese Kationen in den Niederschlag ein. Bei einem positiven Sol übernehmen die Anionen die entsprechende Rolle. Es erklärt sich so, warum von einem negativen Sol Base, von einem positiven Säure von den Flocken niedergerissen wird, und warum die mitgenommenen Mengen derselben einander äquivalent sind. Fällt man eine bestimmte Menge eines Sols, so ist zur Neutralisation der Ladung natürlich eine äquivalente Menge des entgegengesetzt geladenen Ions vonnöten.

Die eigentümlichen Verschiedenheiten, die die zur Fällung notwendigen Salzkonzentrationen zeigen, werden erst verständlich, wenn man den Anteil, den die Adsorption an diesen Vorgängen hat, mit berücksichtigt. Die Kationen, die die Neutralisation der Teilchen eines negativen Sols bewirken, gelangen ja vor allem durch Adsorption an deren Oberfläche. Hat man ein Kation, das stark adsor-

ptionskurve erinnern, wie sie in nebenstehender Figur dargestellt ist, wo als Abszissen die Konzentrationen in der Lösung, als Ordinaten die adsorbierten Mengen des gelösten Stoffes eingetragen sind. Wenn man nun annimmt — was sehr wahrscheinlich ist — daß in aquimolekularen Konzentrationen der anorganischen Ionen die adsorbierten Mengen nahezu gleich groß sind, daß also die gezeichnete Adsorptionskurve für die nach Molengerechneten Konzentrationen verschiedener Ionen gilt, so sieht man leicht ein, wie weit die Konzentrationen auseinander liegen, bei denen gerade die zur Neutralisation erforderlichen äquivalenten Mengen des wirksamen Ions adsorbiert werden. Es zeigt sich, daß man tatsächlich die experimentell gefundenen Fällungskonzentrationen quantitativ auf Grund einer solchen Adsorptionskurve berechnen kann.

Diese so überaus mannigfaltigen Flockungs- und Adsorptionserscheinungen gewinnen vor allem dadurch an Interesse, daß sie sowohl eng mit physiologischen Phänomenen, wie mit den Vorgängen, die beim Färben und Gerben auftreten, zusammenhängen. Was das erste betrifft, so folgt ja die Ausfällung der Emulsionen von Agglutininbakterien z. B. ganz den gleichen Gesetzen. Für die Färbe-theorie ist andererseits bemerkenswert, daß eine lückenlose Analogie im Verhalten von Fasern, Kohle und Arsentrisulfidflocken besteht, die mit basischen Farbstoffen gefärbt bzw. ausgefällt worden sind.



bierbar ist, so wird schon bei einer kleinen Konzentration eine hinreichende Menge Kationen an der Oberfläche vorhanden sein, um Neutralisation und somit die Flockung zu bewirken, während bei einem schwach adsorbierbaren Kation eine weit größere Konzentration des Salzes erforderlich sein wird. Man versteht jetzt, warum die stark adsorbierbaren Kationen, wie das Wasserstoffion, die Ionen der Schwermetalle und organischen Basen, auf negative Sole so stark fällend wirken, während umgekehrt natürlich positive Sole von den stark adsorbierbaren Anionen, dem Hydroxylion, und den Anionen der organischen Säuren, energisch geflockt werden.

Andererseits stören die stark adsorbierbaren Anionen bei der Fällung der negativen Sole, weil sie den zur Neutralisation nötigen Kationen den Platz an der Oberfläche wegnehmen, und analog die stark adsorbierbaren Kationen bei der Flockung positiver Sole.

Auch die ausgeprägte Bedeutung der Weitigkeit je des wirksamen Ions, wie sie vor allem bei den anorganischen Salzen der Leichtmetalle auftritt, wird durch Berücksichtigung der Adsorption erklärt. Man muß sich dazu der Gestalt der

## Gattierung von Zinkblende und Galmei.

Von Dipl.-Ing. Fr. JURETZKA, Stolberg i. Rh.

(Eingeg. d. 11.3. 1907.)

Die erste Darstellung des Zinks aus Galmei, welche als einigermaßen sicher angesehen werden kann — fällt in die Wende des 16. Jahrhunderts. Paracelsus und andere seiner gelehrtene Zeitgenossen auf naturwissenschaftlichem Gebiete machen uns die ersten, noch ziemlich unbestimmten Angaben ihrer Destillationsversuche des „Zinkens“. Der Galmei ist vor diesen Zeiten für unreifes Bleierz gehalten worden.

Obgleich bekannt, hat das metallische Zink im nächsten Jahrhundert keine größere technische Verwendung gefunden. Später lernte man jedoch die zahlreichen guten Eigenschaften des Metalls schätzen und technisch verwerten; die Erfahrungen bei seiner Laboratoriumsdarstellung werden in den Großbetrieb übertragen. Henckel (1721) und Isaac Lawson (1738) (Schottland) benutzen als erste den Galmei in größeren Mengen zur Zinkdarstellung. Letztgenanntes Erz bildet dann lange Zeit die ausschließliche Quelle der Zinkgewinnung.

Obwohl die Blende zu diesen Zeiten schon als reichhaltiges Zinkerz bekannt ist, und es an zahlreichen Verhüttungsversuchen mit dieser nicht gefehlt hat, ist es lange Zeit nicht möglich, der Schwierigkeit des Verhaltens während des Reduktionsprozesses Herr zu werden. Nach vielem vergeblichen Experimentieren beginnt man, auf Stolberg etwa