

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

No. 36.

6 September 1913.

10^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Verzoek van den Redacteur. — Prof. Dr. H. FREUNDLICH, Die Adsorption und ihre Bedeutung für chemische und biologische Probleme. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Ingekomen verhandeling. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresveranderingen:

J. L. M. VAN DER HORN VAN DEN BOS, T., Stationsweg 65, 's-Gravenhage.
Dr. P. H. J. HOENEN, S. J., Tongersche straat 53, Maastricht.
A. KOREVAAR, T., Fredriklaan 65, Rijswijk (Z.-H.).
Dr. J. F. KRÖNER, Buijs Ballotstraat 16, Utrecht.
W. STURM, T., Nieuwe Laan 58, Delft.

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,
Drift 14, Utrecht.

Verzoek van den Redacteur.

Hun, die een verhandeling voor het Chemisch Weekblad wenschen in te zenden, wordt verzocht de literatuuraanhalingen — die in het handschrift reeds als noten aan den voet der bladzijden behooren voor te komen — te schrijven, zooals in der tijd in dit Weekblad is verzocht (jaarg. 1911, blz. 19) en de afkortingen te gebruiken, die daar zijn aangegeven. Een afdrukje van deze wordt op verzoek gaarne toegezonden.

Hun wordt bovendien vriendelijk verzocht de handschriften geheel gereed voor den zetter te zenden (dus o.a. voorzien van alle gewenschte leestekens, enz.), de persoonsnamen (die klein kapitaal worden gezet) tweemaal te onderstrepen, cursiveering aan te duiden door éénmaal onderstrepen, spatieering door een stippellijn, vette letters door een slangvormig lijntje onder de betreffende woorden. Hun wordt tevens verzocht de figuren op afzonderlijke stukken teekencarton met Oostindische of andere zwarte inkt te teekenen, zoodat zij (zonder overteekenen) — al of niet verkleind — fotografisch kunnen worden gereproduceerd.

DIE ADSORPTION UND IHRE BEDEUTUNG FÜR CHEMISCHE UND BIOLOGISCHE PROBLEME ¹⁾.

VON

H. FREUNDLICH.

Es ist ein etwas umstrittenes Gebiet, in das ich Sie heute Abend führen muss. Auf der einen Seite giebt es eine Reihe Forscher, welche die Bildung des Begriffes „Adsorption“ für durchaus unzweckmässig halten, während andere wiederum in vielleicht übertriebener Weise zahlreiche Erscheinungen auf Adsorptionswirkungen zurückzuführen suchen. Unter diesen Umständen möchte ich die experimentellen Grundlagen, auf denen man zu diesem Begriff gelangt ist, etwas ausführlicher darstellen.

Bringt man einen feinverteilten (oder sehr porösen) amorph-festen Stoff wie Kohle, Meerschaum u. dergl. in ein Gas oder eine Lösung, so beobachtet man häufig eine sehr merkliche Abnahme des Druckes bzw. der Konzentration. Der Stoff, der so aus dem Gasraum bzw. der Lösung verschwunden ist, findet sich in lockerer Bindung an dem festen Stoff — dem Adsorbens —, von dem er sich auspumpen oder auswaschen lässt. Es stellen sich bestimmte Gleichgewichte ein, die sich also umkehrbar von beiden Seiten erreichen lassen, mag man erst eine verdünntere Lösung zum Adsorbens geben oder umgekehrt von einer konzentrierteren Lösung ausgehen und dann verdünnen.

Zur Charakterisierung des Gleichgewichtes benutzt man zweckmässig die pro Gramm Adsorbens aufgenommene Menge des Gases oder gelösten Stoffes und den damit im Gleichgewicht stehenden Druck im Gasraum bzw. Konzentration in der Lösung. Die zahlenmässige Beziehung zwischen diesen beiden Grössen lässt sich für kleine Drucke bzw. Konzentrationen in einem weiten Bereich durch eine Gleichung der Form $a = \alpha p^{\frac{1}{n}}$ bzw. $a = \alpha c^{\frac{1}{n}}$ wiedergeben; hier ist a die pro Gramm Adsorbens adsorbierte Menge (meist in Millimol. gerechnet), p bzw. c sind der Gleichgewichtsdruck bzw. die Gleichgewichtskonzentration (meist in Mol im Liter gerechnet), α und $\frac{1}{n}$ sind Konstanten; und zwar variiert α beträchtlich mit der Natur des Adsorbens, des Gases und des gelösten Stoffes, während $\frac{1}{n}$ in einer grossen Mehrzahl von Fällen sich zwischen 0,3 und 0,6 bewegt.

¹⁾ Vortrag gehalten zu Utrecht vor der Philosophischen Fakultät des Utrechter Studentencorps.

Diese Gleichung, die man als Adsorptionsisotherme bezeichnet, wird sehr anschaulich, wenn man sie logarithmiert

$$\lg a = \lg \alpha + \frac{1}{n} \lg c; \text{ man erhält also im logarith-$$

mischen Diagramm die Gleichung einer graden Linie, $\frac{1}{n}$ ist der Tangens des Neigungswinkels, während der Abschnitt auf der $\lg a$ -Achse gleich $\lg \alpha$ ist.

Obwohl diese Beziehung nur empirisch ist und sie, wie sich später zeigen wird, noch in mancher Hinsicht eingeschränkt werden muss, ist doch Folgendes an ihr charakteristisch: die adsorbierte Menge ist im allgemeinen gross bei sehr kleinen Drucken und Konzentrationen und wächst mit steigendem Druck und Konzentration verhältnissmässig wenig. Um dies durch ein Beispiel zu beleuchten: so wird Benzoesäure von Blutkohle in wässriger Lösung derart adsorbiert, dass einem $c = 0,001$ Mol i. L. ein $a = 1,6 \frac{\text{Millimol}}{\text{Gramm Kohle}}$ entspricht; bei einem zehnfach grösseren $c = 0,01$ Mol. i. L. wird das $a = 3,4 \frac{\text{Millimol}}{\text{Gramm Kohle}}$, also wenig über doppelt so gross.

Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich in fast allen untersuchten Fällen rasch ein; 90% der Konzentrationsabnahme vollziehn sich in Sekunden bzw. Minuten, der Gleichgewichtszustand ist gewöhnlich in einer halben Stunde erreicht.

Der Einfluss der Temperatur liegt bei der Gasadsorption stets in dem Sinne, dass die Adsorption mit steigender Temperatur abnimmt. Bei der Adsorption in Lösung ist dies ebenfalls meist der Fall, wenn auch Beispiele bekannt sind, bei denen eine Zunahme mit steigender Temperatur beobachtet wurde. Die Verschiebungen des Gleichgewichts mit der Temperatur sind merkbar, aber im allgemeinen nicht gross.

Diese wesentlichen Kennzeichen der Adsorption müssen nun nach verschiedener Richtung hin ergänzt und eingeschränkt werden. Wie schon gesagt, gilt die erwähnte Adsorptionsisotherme nur in einem gewissen Konzentrationsbereich. Es hat sich vor allem nach neueren Untersuchungen von G. C. SCHMIDT und MARC herausgestellt, dass bei höheren Drucken und Konzentrationen — bei manchen gelösten Stoffen selbst bei verhältnissmässig kleiner Konzentration — die adsorbierte Menge mit steigender Konzentration überhaupt nicht mehr zunimmt; man erreicht einen Sättigungszustand, einen gewissen Sättigungswert. Der maximale Wert der Ordinate in Fig. 1a entspricht diesem Sättigungswert s . In der $\lg a - \lg p$ — bzw. $\lg a - \lg c$ — Grad

äussert sich dieser Uebergang zur Sättigung dadurch, dass sie umliegt und horizontal bei konstantem Abstand von der $\lg p$ - bzw. $\lg c$ -Achse verläuft (siehe Fig. 1b).

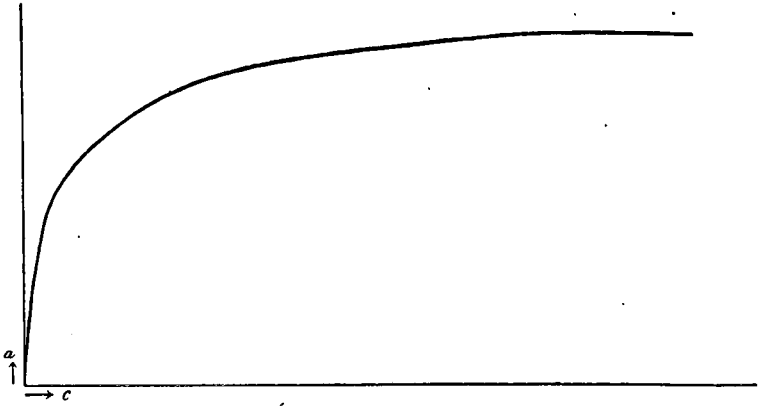


Fig. 1a.

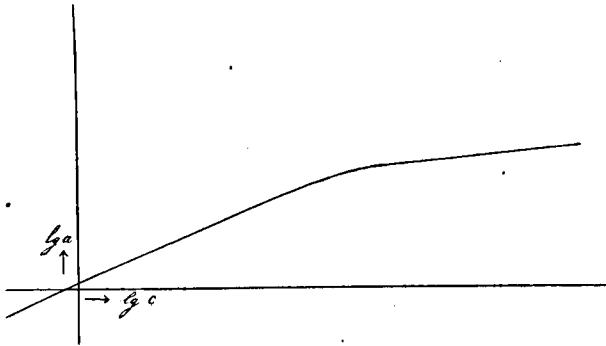


Fig. 1b.

Man hat versucht, auch diesen Kurvenverlauf durch eine Gleichung auszudrücken; G. C. SCHMIDT schlägt eine Formel

$\lg \frac{s}{s-a} - Aa = kc$ vor, in der A und k Konstanten sind, während

ARRHENIUS eine Gleichung $\lg \frac{s}{s-a} - 0,4343 \frac{a}{s} = kc$ anwendet.

Beide befriedigen aus verschiedenen Gründen noch nicht völlig, und da man bisher nur in wenigen Fällen den Sättigungswert hat erreichen können, so dass man den Wert s in den Gleichungen nicht kennt, lässt sich bequemer mit der oben erwähnten, einfacheren Adsorptionsisotherme rechnen.

Auch bezüglich der Adsorptionsgeschwindigkeit ist Einiges zu bemerken. Man beobachtet häufig, dass auf die erste rasch eintretende Konzentrationsabnahme eine weitere sehr langsame folgt, die sich über Tage und Wochen hinzieht. Wie wir später sehen werden, handelt es sich hierbei höchstwahrscheinlich um sekundäre Vorgänge, denn dieser Anteil des adsorbierten Stoffes scheint fester gebunden zu sein und lässt sich nicht so glatt vom Adsorbens entfernen, während in dem ersten Stadium der Adsorption Zu- und Abfuhr des adsorbierten Stoffes sich völlig umkehrbar vollzieht.

Es gilt nun weiter den Einfluss der Natur des Adsorbens, des Gases bzw. des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels zu besprechen. Was das *Adsorbens* anbelangt, so dürfte sehr allgemein gelten, dass amorphe Stoffe viel stärker adsorbieren als kristallinische. Der Unterschied ist so beträchtlich, dass es z. B. gelungen ist, — wie aus eigenen, noch unveröffentlichten Versuchen hervorgeht, — die Umwandlung von amorphem, flockigem HgS in feinkörniges, mehr kristallinisches HgS an dem Rückgang der Adsorption zu erkennen: ein Farbstoff, der ursprünglich fast völlig von den HgS -flocken adsorbiert gewesen war, wurde bei dieser Umwandlung wieder weitgehend an die Lösung zurückgegeben.

Die Natur des Adsorbens übt ferner auf die Reihenfolge, in der ein Gas oder ein gelöster Stoff adsorbiert sind, im allgemeinen keinen so sehr grossen Einfluss aus. Man kann es also als eine häufig geltende Regel ansehen, dass wenn ein Stoff A vom ersten Adsorbens viel stärker adsorbiert wird als ein Stoff B, A auch von einem weiteren Adsorbens viel stärker aufgenommen wird als B. Dies ist aber, wie gesagt, nur eine sehr häufige Regel, von der grosse und wichtige Ausnahmen vorhanden sind.

Ein Gas wird im allgemeinen um so stärker adsorbiert je leichter es sich verflüssigen lässt (siehe Fig. 2, in der mit $lg p$ und $lg a$ als Ordinaten Versuche von Trtorff an Kohle bei 0° aufgezeichnet sind). Im Verein mit dem, was eben über den Einfluss des Adsorbens gesagt wurde, kann man also ein Gas mit einem grösseren van der Waals'schen a als stärker adsorbierbar ansprechen. Wie man aus der Fig. 2 weiter ersieht, hängt die Neigung der $lg a - lg p$ -Graden umzubiegen und so der Sättigung zuzustreben gleichfalls mit der Leichtverdichtbarkeit des Gases zusammen.

Weniger kurz und einfach lässt sich der Einfluss des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes beschreiben. Betrachtet man zunächst nur wässrige Lösungen, so sind es in erster Linie die organischen

Stoffe, die stark adsorbiert werden, und unter diesen besonders die aromatischen. Merklich schwächer die aliphatischen und meist nur

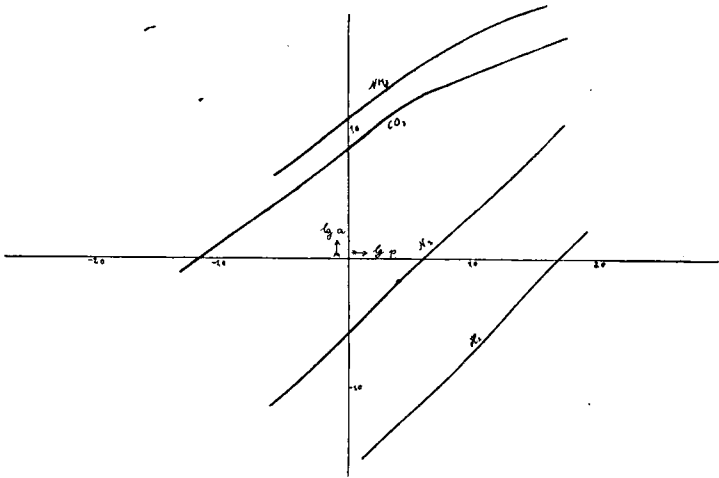


Fig. 2.

sehr wenig die anorganischen Elektrolyte. Sublimat, das in so vielen Hinsichten eine Ausnahmestellung einnimmt, zeichnet sich auch durch seine vielfach beobachtete, starke Adsorbierbarkeit aus; die Halogene Chlor, Brom und Iod werden ebenfalls stark adsorbiert.

Fig. 3, in der in einem $lg\ a - lg\ c$ -Diagramm die Adsorption verschiedener Stoffe durch Blutkohle dargestellt ist, giebt ein Bild von diesem Verhalten. Es ist noch zu bemerken, dass z. B. organische Farbstoffe, Alkaloide usw., ebenso stark adsorbiert werden wie die Benzoesäure, die meisten anorganischen Salze etwa wie KCl, nur die Schwermetallsalze ein wenig stärker.

Zwischen dem Einfluss von gelöstem Stoff und Lösungsmittel besteht in gewisser Hinsicht ein gegensätzliches Verhalten. Die organischen Stoffe werden in Wasser meist stark adsorbiert, umgekehrt ist die Adsorption in organischen Flüssigkeiten viel schwächer als in Wasser; andererseits wird die Schwefelsäure in wässriger Lösung schwach adsorbiert, während in ihr als Lösungsmittel die Adsorption beträchtlich ist. Sonst gelten die gleichen Regelmässigkeiten wie für wässrige Lösungen.

Der grosse Unterschied zwischen dem Betrag der Adsorption in Wasser und dem in irgend einem organischen Lösungsmittel kann zu einer nicht unwichtigen Anwendung führen. Wenn man die wässrige

Lösung irgend eines Stoffes mit soviel Adsorbens behandelt, dass in der Lösung nichts mehr von dem betreffenden Stoff analytisch nachweisbar ist, wenn man z. B. eine Farbstofflösung mit Blutkohle

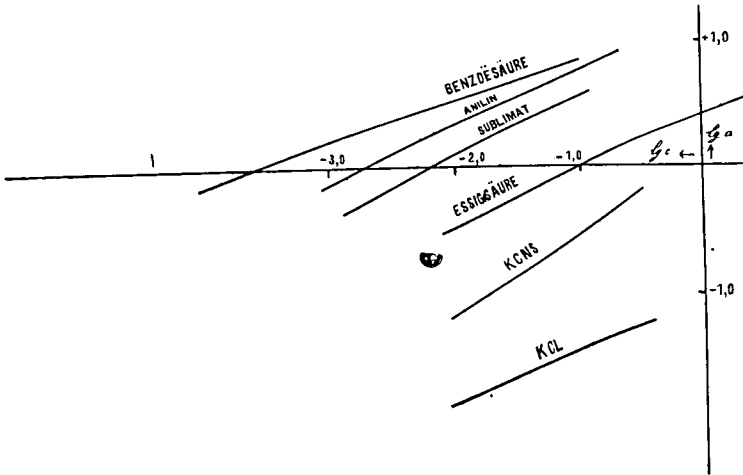


Fig. 3.

völlig entfärbt, so lässt sich der gelöste Stoff nicht ohne weiteres auf dem Adsorbens nachweisen. Wäscht man etwa letzteres mit reinem Wasser aus, so ist natürlich die Konzentration des ausgewaschenen Stoffes im Waschwasser notwendig *kleiner* als die in der Lösung, welche ursprünglich mit dem Adsorbens im Gleichgewicht war; da letztere schon unterhalb der analytischen Nachweisbarkeit war, so ist sie es im Waschwasser erst recht. Das Waschwasser bleibt also im Beispiel mit dem Farbstoff stets ungefärbt. Behandelt man aber jetzt das Adsorbens mit einem organischen Lösungsmittel, etwa Alkohol, so wird der adsorbierte Stoff reichlich herausgewaschen, weil er ja in diesem Lösungsmittel so viel schwächer adsorbiert wird. Schüttelt man also derart gefärbte Kohle, — auf der der Farbstoff völlig verdeckt ist — mit Alkohol, so läuft letzterer gleich tief gefärbt durch ein Filter. Man kann so die Anwesenheit eines schwer nachweisbaren Stoffes erkennen und ihn vom Adsorbens trennen.

Wir kommen nun zu der Frage: wie erklärt sich die Adsorption, mit welchen anderen Erscheinungen hängt sie zusammen? Darauf lässt sich noch keine eindeutige Antwort geben; verschiedene Forscher vertreten da verschiedene Ansichten, und es ist eigentlich bis jetzt noch nicht gelungen die letzten, entscheidenden Versuche zu gunsten der einen oder anderen Ansicht durchzuführen.

Manche sind der Meinung, dass es überhaupt unzweckmässig sei

die Adsorption als etwas Besonderes von einer gewöhnlichen chemischen Reaktion zu unterscheiden, es handle sich einfach um lockere chemische Bindungen. Da man es mit Gleichgewichten zu tun hat, müsste also das Massenwirkungsgesetz gelten. Man kann nun nicht bestreiten, dass sich die Adsorptionsisotherme ohne Schwierigkeit auf das Massenwirkungsgesetz zurückführen lässt, allerdings nicht unter den ersten, einfachsten Voraussetzungen. Diese wären ja, dass man das Adsorbens und die Verbindung aus Adsorbens und adsorbiertem Stoffe als feste Stoffe mit konstanter Konzentration in die Massenwirkungsformel einzusetzen hätte. Wie ich hier nicht näher ausführen möchte, bekommt man dann einen konstanten Gasdruck bzw. konstante Konzentration in der Lösung, solange die beiden festen Phasen Adsorbens und Verbindung aus Adsorbens + adsorbiertem Stoff vorhanden sind. Aber man könnte diese Schwierigkeit umgehen, indem man annimmt, dass die genannten Phasen nicht mit konstanter, sondern mit variabler Konzentration in Rechnung zu setzen sind — etwa eine feste Lösung mit einander bilden — und würde so zu der Adsorptionsisotherme gelangen können.

Sehr gegen eine chemische Bindung spricht aber die Tatsache; dass z.B. die Edelgase von Kohle adsorbiert werden völlig gemäss der Leichtigkeit, mit der sie sich verflüssigen lassen. In Fig. 4

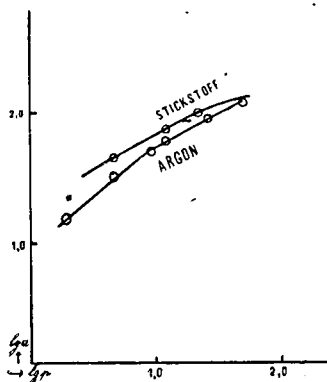


Fig. 4.

findet man in einem logarithmischen Diagramm die Adsorption des Argons neben der des Stickstoffs an Kokosnusskohle nach Versuchen von Miss HOMFRAY. Sie ist praktisch gleich stark, ganz in Einklang mit der Tatsache, dass das a nach VAN DER WAALS für Argon 0,0259 (RAMSAY u. TRAVERS, ferner OLSZEWSKI), für Stickstoff 0,0259 bzw. 0,0277 (VON WROBLEWSKI bzw. OLSZEWSKI) beträgt. Es wäre wohl sehr gekünstelt hier auf einmal für das Argon eine chemische Verbindung

anzunehmen, während man eine sonst mit Sicherheit nicht kennt. Der Umstand, dass das Argon sich so ganz gleichartig unter die andren Gase einfügen lässt, macht meines Ermessens die chemische Theorie der Adsorption höchst unwahrscheinlich.

Nicht minder der Umstand, wie gleichartig sich die verschiedensten Stoffe verhalten: Brom, Benzoesäure und Anilin werden von

Blutkohle fast gleich stark adsorbiert, ihre $\lg a$ - $\lg c$ -Graden haben ungefähr die gleiche Neigung. Nach dem Massenwirkungsgesetz hätte man also dieselbe Gleichgewichtskonstante und dieselben Zahlen für die reagierenden Moleküle (diese bedingen ja den Wert des Exponenten in der Adsorptionsisotherme). Dass Reaktionen von so verschiedenartigen Stoffen mit einem zweiten Stoff so völlig gleichartig verlaufen, ist sonst in der chemischen Statik ohne Beispiel.

Es soll hierdurch nur gesagt sein, dass es unzweckmassig ist die Adsorption einfach als ein chemisches Gleichgewicht aufzufassen, nicht aber, dass nicht Beziehungen zwischen Adsorption und chemischem Gleichgewicht vorhanden, ja sogar sehr wahrscheinlich sind. So ist es z.B. durchaus wahrscheinlich, dass die Aufnahme von Iod durch Stärke und andere organische Stoffe, auf die zunächst die Kennzeichen der Adsorption weitgehend passen, an gewisse chemische Voraussetzungen geknüpft ist und leicht in rein chemische Gleichgewichte übergehen; und das Gleiche gilt wohl für die Aufnahme von Iod durch manche Alkaloide u.s.w. Ferner ist es, wie gesagt, durchaus möglich, die Adsorptionsisotherme aus dem Massenwirkungsgesetz abzuleiten, und dass so ein chemisches Gleichgewicht völlig einer Adsorption gleicht; man wird sich dann bemühen müssen, die Verbindung von Adsorbens und adsorbiertem Stoff zu isolieren und zu kennzeichnen. Schliesslich ist es wohl häufig zutreffend, dass die oben erwähnte, nachträgliche langsam verlaufende Konzentrationsabnahme ihren Grund darin hat, dass sich allmählich eine chemische Verbindung zwischen Adsorbens und adsorbiertem Stoff bildet.

Eine andere Theorie möchte die Adsorption auf eine *feste Lösung* des adsorbierten Stoffes im Adsorbens zurückführen. Die Einwände, die man gegen die chemische Theorie erheben kann, halten hier nicht Stich, wohl aber ergeben sich zwei neue Schwierigkeiten. Einmal müsste man annehmen, um den gebrochenen Exponenten in der Adsorptionsisothermen zu erklären, dass der im Adsorbens gelöste adsorbierte Stoff dissoziiert ist. Dies wäre ja bei manchen Stoffen, die in der Lösung polymer sind, nicht ausgeschlossen; bei vielen anderen aber, die sicher monomolekular sind, wie etwa Azeton, Phenol, Anilin u.a. schwer zu deuten. Noch viel schwerer zu verstehn ist die Schnelligkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt. Bei der überaus langsamen Diffusion in festen Stoffen würde man schätzungsweise in der kurzen Zeit eine vielleicht 100 000 mal kleinere Menge berechnen, die in die feste Phase übergetreten sein könnte. Man muss also schon Lösungen rein in der Oberflächen-schicht annehmen,

und eine derartige Anschauung lässt sich kaum unterscheiden von der nun noch zu besprechenden, welche die Adsorption als eine Verdichtung des Gases bzw. gelösten Stoffes an der Oberfläche auffasst.

Man kann bisweilen die Ansicht hören, dass eine derartige *Oberflächenverdichtung* eine ad hoc gemachte Annahme wäre. Es muss dem gegenüber nachdrücklich betont werden, dass dem nicht so ist, dass vielmehr aus thermodynamischen Gründen mit Notwendigkeit folgt, dass an einer Grenzfläche die Konzentration eines Gases bzw. eines gelösten Stoffes eine andere ist als im Innern des Gasraums bzw. der Lösung.

Ich muss an dieser Stelle kurz auf das Verhalten anderer Systeme eingehen, die keine starre sondern eine bewegliche Grenzfläche haben, also auf die Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas bzw. zwischen zwei Flüssigkeiten. An der Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampf herrscht die Oberflächenspannung, an der zwischen zwei Flüssigkeiten die Grenzflächenspannung. Es lässt sich nun auf thermodynamischem Wege eindeutig ableiten — was zum ersten Mal in einem bestimmten Fall von GIBBS geschehen ist — dass, wenn die Gegenwart eines andren Gases im Dampfraum oder eines gelösten Stoffes in der Flüssigkeit die Oberflächenspannung verändert, das Gas oder der gelöste Stoff in anderer Konzentration in der Grenzfläche anwesend ist als im Gasraum bzw. in der Flüssigkeit. Ein Gleiches gilt für die Grenzflächenspannung. Die Gleichung lautet

$$u = - \frac{p}{RT} \frac{d\sigma}{dp} \text{ bzw. } u = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc};$$

hier ist p der Gasdruck, c die Konzentration in der Lösung, R und T haben die bekannte Bedeutung, σ ist die Oberflächenspannung und u ist der Ueberbetrag an Gas bzw. gelösten Stoff in der Oberfläche über die normal dort vorhandene Menge pro Oberflächeneinheit gerechnet. Diese Gleichung enthält die Voraussetzung, dass die Gasgesetze bzw. die Gesetze der verdünnten Lösungen auch in der Grenzschicht noch gelten. Dies ist sehr unwahrscheinlich, man wird deshalb wohl mit grösserer Berechtigung eine allgemeinere Formel

$$u = - f(p, T \dots) \frac{d\sigma}{dp} \text{ bzw. } u = - f(c, T \dots) \frac{d\sigma}{dc}$$

anwenden.

Diese Formeln lassen nun sowohl eine Verdichtung des gelösten Stoffes als auch eine Verdünnung desselben an der Grenzfläche als möglich erscheinen. Es stellt sich nun aber heraus, dass in weitaus den meisten Fällen die Oberflächenspannung mit steigendem Gasdruck

bzw. steigender Konzentration abnimmt, ja dass nur in diesen Fällen überhaupt eine starke Aenderung der Oberflächenspannung eintritt, während eine Zunahme derselben nur klein ist und nur klein sein kann. Man wird also bloss mit nennenswerten Verdichtungen zu rechnen haben.

Die Prüfung der genannten Gleichungen stösst auf grosse Schwierigkeiten. Die Aenderung der Oberflächenspannung mit dem Druck bzw. der Konzentration lässt sich ja leicht messen, aber das u ist schwer zu bestimmen, weil man, um grosse Effekte zu erreichen ein Gas oder eine zweite Flüssigkeit mit sehr grosser Oberflächenentwicklung, also in äusserst feiner Verteilung, durch eine Lösung hindurch treiben muss, ohne dass nachträglich durch Vereinigung der Gasblasen bzw. der Flüssigkeitströpfchen der an der Grenzfläche verdichtete Stoff wieder an die Lösung zurückgegeben werden darf. Es ist deshalb noch nicht gelungen, die erstgenannte Formel quantitativ zu prüfen, es hat sich noch nicht einmal eindeutig zeigen lassen, dass die verdichtete Menge der Aenderung der Oberflächenspannung proportional ist. Eine Reihe Versuche in dieser Richtung können noch nicht als einwandfrei gelten.

Dass eine derartige Beziehung qualitativ zutrifft, hat sich vielfach gezeigt. So fand sich, dass bei Stoffen, die die Oberflächenspannung des Wassers stark erniedrigen wie Amylalkohol, Saponin u. a., der Schaum, also die Oberflächenschicht, merklich reicher an den genannten Stoffen war, wie die Lösung.

Ferner ist der Verlauf der Kurven, die die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration darstellen, in guter Uebereinstimmung mit dem, was man nach dem Verhalten der Adsorption erwarten möchte. Der Verlauf entspricht Fig. 5; bei kleinen Konzentrationen tritt eine starke Erniedrigung der Oberflächenspannung ein, die Kurve krümmt sich denn und wird praktisch gradlinig und nahezu horizontal, d. h. man erreicht eine Sättigung. Es lässt sich sogar, wenn man — was in erster Annäherung zulässig ist — das u der adsorbierten Menge a proportional setzt, für diese dann die nach der Adsorptionisotherme gültige Abhängigkeit von der Konzentration einsetzt und die so gewonnene Differentialgleichung in σ und c integriert, eine Formel für die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Konzentration ableiten, die in vielen Fällen von der Erfahrung gut bestätigt wird.

Geht man jetzt zu den Adsorptionerscheinungen selbst über, so ist zunächst zu betonen, dass man jedenfalls bei amorph-festen Stoffen

notwendiger Weise eine Oberflächenspannung gegenüber einem Gase bzw. einer Flüssigkeit annehmen muss. Die Adsorption soll nun eine Oberflächenverdichtung sein, es soll also die Formel $u = -\frac{p}{RT} \frac{d\sigma}{dp}$ bzw.

$u = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$ gelten. Bei ihre Prüfung stösst man nun auf eine andere Schwierigkeit als im vorangehendem Fall: das u lässt sich jetzt unschwer aus der adsorbierten Menge a ableiten, aber wir haben keine Methoden, um die Oberflächenspannung bzw. die Grenzflächenspannung der festen Stoffe irgendwie zuverlässig und bequem zu messen; wir scheitern jetzt an der Bestimmung des $\frac{d\sigma}{dp}$ bzw. $\frac{d\sigma}{dc}$.

Es lässt sich aber behaupten, dass qualitativ alles ausgezeichnet mit dieser Auffassung übereinstimmt: man hat Gleichgewichte, die sich sehr rasch einstellen. Die Gestalt der Adsorptionsisotherme rührt von dem Verlauf der Oberflächenspannung – Konzentrationskurve her; man wird ja mit beträchtlicher Zuversicht für die Oberflächenspannung bzw. Grenzflächenspannung eines festen Stoffes eine ähnliche Kurve

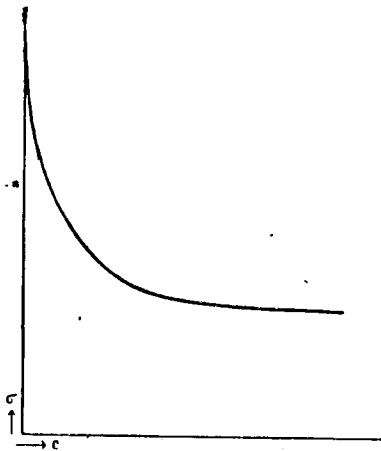


Fig. 5.

annehmen dürfen, wie sie in Fig. 5 dargestellt ist. Die Adsorption wird wie die Oberflächenspannung nur mässig stark von der Temperatur beeinflusst. Dass amorphe Stoffe besonders stark adsorbieren, hängt wohl damit zusammen, dass bei ihnen allein eine Oberflächenspannung bzw. Grenzflächenspannung unbeeinflusst durch kristallinische Kräfte zur Geltung kommt. Es würde übrigens nach dieser Auffassung nicht bloss die Grösse der adsorbierenden Oberfläche wichtig

sein, sondern vor allem auch der Wert $\frac{d\sigma}{dc}$ d. h. das Maass der Aenderung der Spannung mit der Konzentration des gelösten Stoffes (bzw. mit dem Druck des Gases). Man hat also hier ebenso mit der Natur des festen Adsorbens wie mit der der beweglichen Phase – der Lösung bzw. des Gases – zu rechnen, und es folgt keineswegs mit Notwendigkeit, dass die Adsorption unabhängig von der Natur des Adsorbens sein muss; sie könnte vielmehr in sehr charakteristischer Weise von ihr abhängen, wenn eben die Natur des Adsorbens die Aenderung

der Grenzflächenspannung bei einem gelösten Stoff sehr stark beeinflusst. Wenn man bei der Adsorption tatsächlich vielfach eine entschiedene Unabhängigkeit von der Natur des Adsorbens findet, so rührt das wohl daher, dass die Natur der beweglichen Phase die Aenderung der Grenzflächenspannung stärker bedingt wie die des festen Adsorbens.

Wieso die Rolle der Natur des Gases, des Lösungsmittels und gelösten Stoffes in gutem Einklang mit dieser Oberflächenverdichtungstheorie steht, lässt sich kurz schwer darstellen; nur folgende Punkte seien betont: Stoffe wie Wasser, die gegen Luft und andere Flüssigkeiten eine grosse Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung besitzen, werden auch eine grosse Grenzflächenspannung gegenüber festen Stoffen haben. Nur die grossen Spannungen solcher Stoffe können, wie die Erfahrung zeigt, durch gelöste Stoffe stark erniedrigt werden. Dies ist die Ursache, dass auch nur in solchen Flüssigkeiten wie Wasser die Adsorption gross ist. Von gelösten Stoffen werden tatsächlich vor allem die sog. *oberflächenaktiven*, die auch die Oberflächenspannung des Wassers gegen Luft stark herabsetzen, stark adsorbiert, während die schwach adsorbierbaren anorganischen Salze auch zu den nicht oberflächenaktiven Stoffen gehören; sie erniedrigen meist die Oberflächenspannung des Wassers gar nicht, sondern erhöhen sie ein wenig. Charakteristisch ist z. B. noch, dass die Mono-, Di- und Trichloressigsäure etwa gleich stark aus wässriger Lösung durch Blutkohle adsorbiert werden und ungefähr gleich stark auch die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen; hätte man es bei der Adsorption derselben mit einem chemischen Gleichgewicht zu tun, so hätte man wohl einen Zusammenhang mit den Affinitätskonstanten erwarten dürfen.

Alles in allem: es steht die Erfahrung durchaus im Einklang mit der Auffassung einer Oberflächenverdichtung, es spricht nichts dagegen. Man kann aber nicht verkennen, dass der quantitative, einwandfreie Nachweis des Zusammenhangs zwischen Adsorption und Beeinflussung der Oberflächenspannung noch fehlt. Solange wird man schwer dem Einwurf begegnen können, dass die beobachtete Adsorption nicht allein auf diese Oberflächenverdichtung zurückgeführt zu werden braucht. In jedem Falle ist es wichtig sich klar zu machen, dass wenn keine Adsorption bekannt wäre, man sie als eine thermodynamische Folgerung suchen müsste, und dass man deshalb mit ihr rechnen muss, sobald amorphe Stoffe mit grosser Oberflächenentwicklung auftreten.

Ehe ich nun auf die Bedeutung der Adsorption für chemische und

biologische Fragen übergehe, möchte ich mit einigen Worten die Adsorption der stärkeren Elektrolyte, vor allem der Salze berühren. Deren Verhalten ist noch keineswegs völlig aufgeklärt und das Mithineinspielen elektrischer Vorgänge bietet noch eine Reihe Probleme, mit denen ich mich heute nicht befassen kann. Nur einen Punkt möchte ich hervorheben, dass nämlich bei der Adsorption der Salze die *verdrängende Adsorption* in Betracht zu ziehen ist. Diese tritt auf, wenn mehrere Stoffe an einer Oberfläche adsorbiert werden. Setzt man z.B. zu einem System, in welchem neben wässriger Oxalsäurelösung Blutkohle Oxalsäure adsorbiert enthält, die viel stärker adsorbierbare Benzoesäure hinzu, so wird die Oxalsäure zum grössten Teil durch der Benzoesäure von der Kohle verdrängt, und es stellt sich ein Gleichgewicht ein, bei dem an der Kohle viel Benzoesäure aber wenig Oxalsäure vorhanden ist. Natürlich hängt diese Verdrängung von der Konzentration der beiden Stoffe ab; überwiegt die Oxalsäure an Konzentration sehr, so vermag die Benzoesäure entsprechend weniger zu verdrängen und umgekehrt. Fernerhin ist es auffallend, in wie starkem Maass ein so stark adsorbierbarer Stoff wie die Benzoesäure die Kohle in Beschlag nimmt, wie sie schon in verhältnissmässig sehr kleiner Menge die Adsorption der Oxalsäure weitgehend zu unterbinden vermag.

Bei der Adsorption der Salze beobachtet man nun häufig eine Verdrängung in der Weise, dass ein Ion adsorbiert bleibt, das andere aber gegen ein zweites ausgetauscht wird. Dies ist besonders bei der Koagulation von Suspensionskolloiden durch Salze gefunden worden. So enthält z.B. ein $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -sol FeCl_3 adsorbiert, wie eine Untersuchung von MAFFIA eindeutig gezeigt hat. Koaguliert man etwa mit Na_2SO_4 , so tritt SO_4 -ion in die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Flocken, eine entsprechende Menge Cl -ion tritt in die Lösung, während das Na -ion unverändert in der Lösung verbleibt. Beim As_2S_3 -sol ist von vornherein H_2S adsorbiert — die Adsorptionsisotherme ist allerdings noch nicht aufgenommen worden, aber das ganze Verhalten erlaubt kaum einen Zweifel daran —; koaguliert man mit BaCl_2 , so geht Ba^{++} -ion in die As_2S_3 -Flocken, H^+ -ion tritt dafür nun in die Lösung; man kann nun weiter das Ba^{++} -ion aus den koagulierten Flocken selbst verdrängen, indem man sie mit einer NH_4Cl -Lösung behandelt: NH_4^+ -ion geht in der Flocken, Ba^{++} -ion in die Lösung.

Diese Adsorption der Salze regiert nun in entscheidender Weise die quantitative Seite der Koagulation der Suspensionskolloide. Deren Hauptkennzeichen sind die folgenden: je nach dem man es

mit einem positiven oder negativen Sol zu tun, dessen Teilchen sich also bei der Kataphorese wie positiv oder negativ geladen verhalten, kommt es auf die Anionen oder Kationen besonders an; bei dem oben erwähnten positiven Fe(OH)_3 -sol demgemäss auf die Anionen, bei dem negativen As_2S_3 -sol auf die Kationen. Von den Eigenschaften der wirksamen Ionen ist vor allem ihre Wertigkeit und ihre Adsorbierbarkeit maassgebend und zwar in dem Sinne, dass von einem höherwertigen bzw. stärker adsorbierbaren Ion eine viel kleinere Konzentration nötig ist, um unter vergleichbaren Bedingungen Koagulation zu erzielen als von einwertigen bzw. weniger adsorbierbaren. Tabelle 1 beleuchtet dies Verhalten an einigen negativen Solen; als Fällungswert ist hier diejenige Konzentration in Millimol im Liter aufgeführt, die unter den gleichen Bedingungen völlige Koagulation des Sols bedingt.

TABELLE 1.

Elektrolyt	Fällungswert (Millimol i. L.) für ein			Konzentration (Mikromol i. L. welche die elektroosmotisch übergeführte Flüssigkeits- menge beim Glas beim Quarz um 50 % erniedrigt.	
	As_2S_3 -	Pt-	Au-sol		
NaCl	51	2.5	24	260	—
KNO_3	56	—	25	—	140
$\frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{2}$	66	—	23	270	—
HCl	31	—	5.5	—	—
HNO_3	—	—	10	39	46
$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$	—	0.24	—	—	—
AgNO_3	—	0.22	—	47	—
Morphinchlorid	0.43	—	0.54	51	—
Neufuchsin	0.11	—	0.002	41	—
CaCl_2	0.65	—	0.41	—	26
BaCl_2	0.69	0.58	0.35	37	—
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	0.64	0.65	2.8	35	—
$\frac{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}{2}$	0.096	0.013	0.009	4.5	0.24
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0.080	—	0.003	8.6	—
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	0.090	—	—	2.7	0.44

Man erkennt bei den Leichtmetallkationen den grossen Einfluss der Wertigkeit, man sieht ferner, dass die stark adsorbierbaren Kationen wie die organischen, das H^+ -ion, die Kationen der Schwermetalle stärker fällend wirken als es ihrer Wertigkeit entspricht.

Es ist hier nicht der Ort auf die Theorie der Koagulation einzugehen, deren elektrische Seite noch viele Rätsel birgt. Nur dies darf als sicher gelten: um gleiche koagulierende Wirkung auszuüben müssen äquivalente Kationenmengen adsorbiert sein. Bei stark adsorbierbaren Kationen wird die dazu nötige Konzentration in der Lösung offenbar viel kleiner sein als bei schwach adsorbierbaren; daher deren viel kleinere Fällungswerte. Auch die Rolle der Wertigkeit lässt sich quantitativ auf Grund der Adsorptionsisotherme deuten. Es zeigt sich, dass die Leichtmetallkationen in *äquimolarer* Konzentration ungefähr gleich stark adsorbiert werden; da aber *äquivalente* Mengen für die Koagulation nötig sind, so müssen notwendig die Fällungskonzentrationen sehr weit aus einander liegen, wie ein Blick auf Fig. 6 lehrt;

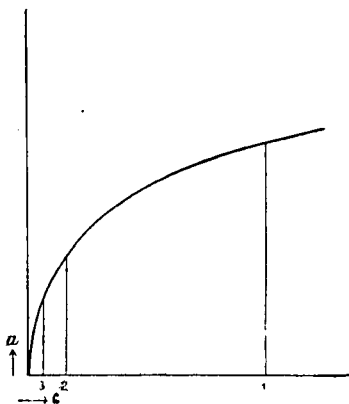


Fig. 6.

dort bezieht sich die *eine* Adsorptionsisotherme auf verschiedene Leichtmetallkationen in molarer Menge; die Ordinaten, die äquivalenten adsorbierten Mengen entsprechen, sind für ein ein-, zwei und dreiwertiges Kation durch 1, 2 und 3 bezeichnet. Wie gesagt, man kann auf Grund dieser Beziehung die Fällungswerte von Kationen von verschiedener Wertigkeit quantitativ berechnen.

Eng verknüpft mit dem Einfluss der Elektrolyte auf die Koagulation der Suspensionkolloide ist ihr Einfluss auf die *Elektroosmose*. Im letzten Fall hat man unmittelbar die durch Adsorption des wirksamen Ions hervorgerufene Herabsetzung der elektrischen Ladung der Kapillarenwand gegenüber der Flüssigkeit, die ja für die Verschiebung der Flüssigkeit in der Kapillaren maassgebend ist; bei der Koagulation verursacht diese gleiche Herabsetzung der Ladung der Kolloidteilchen in noch nicht völlig geklärter Weise ihr Zusammenballen und Ausfallen. Auch bei der Elektroosmose kommt es darauf an, dass äquivalente Mengen adsorbiert werden, soll der gleiche Betrag von Entladung und damit die gleiche Verringerung der elektroosmotisch übergeführten Flüssig-

keitsmenge erzielt werden. Es muss also der gleiche Zusammenhang mit der Adsorbierbarkeit des wirksamen Ions, seiner Wertigkeit u.s.w. bestehen wie bei der Koagulation. Tabelle 1 zeigt, auf Grund von Versuchen von von ELISSAFOFF, wie weitgehend dieser Parallelismus ist, und zwar handelt es sich dort um solche Konzentrationen der Elektrolytlösung, die die elektroosmotisch übergeführte Flüssigkeitsmenge in (negativ geladenen) Glas- und Quarzkapillaren um 50 % erniedrigen. Man beachte noch die geringe Abhängigkeit von der Natur des Adsorbens: ein so ähnliches Verhalten bei Arsentrisulfid, Platin, Gold, Glas und Quarz, was kaum dadurch beeinträchtigt wird, dass man bei den Edelmetallsolen, wohl nicht mit den reinen Metallen rechnen darf.

Wo man also einen derartigen charakteristischen Wertigkeitseinfluss antrifft, verbunden mit einer besonderen Rolle der organischen Ionen, des H^+ - und OH^- -ion u.s.w., da hat man ein Recht Adsorptionserscheinungen anzunehmen.

Wenn ich jetzt dazu übergehe, die Bedeutung der Adsorption für andere chemische, technische und biologische Erscheinungen zu besprechen, so möchte ich von vornherein betonen, dass ich nicht etwa eine einseitige „Adsorptionstheorie“ derselben zu geben beabsichtige. Es handelt sich meist um viel zu verwickelte Erscheinungen, als dass man sie einfach auf eine einzige Art von Vorgang zurückführen darf.

Allerdings scheint es eine allgemeine Neigung des menschlichen Denkens zu sein, beim Erklären von Naturerscheinungen lieber nur einige wenige Grundgrössen (Parameter) zu nehmen, selbst wenn man dann genötigt ist sehr verwickelte Beziehungen zwischen ihnen anzusetzen. Grade das Umgekehrte scheint aber das gewöhnlich Richtige zu sein: die Zahl der Grundgrössen (Parameter) ist gross, weit grösser als man zunächst voraussetzt; gelingt es aber dann die Beziehung zwischen zwei derselben herauszuschälen, so ist diese häufig überaus einfach: eine Proportionalität, eine Additivität oder dergl.

So kommt es, dass man leicht entgegengesetzte Meinungen hören kann; die einen sagen: „die Natur ist immer einfach“; die anderen: „sie ist immer viel verwickelter als man denkt.“ Einfach ist sie eben wohl dann, wenn man zur Wurzel hinabgelangt und die Beziehungen zwischen Grundgrössen betrachtet; verwickelt dann, wenn man unmittelbar den von vielen Parametern regierten, natürlichen Vorgang selbst betrachtet. Wir müssen also stets bei der Art und Weise, wie wir den Naturvorgängen gegenüberstehen — wenn wir

sie nicht bloss anschauend betrachten, sondern wenn wir sie beherrschen wollen, wenn wir voranssagen wollen, was geschehen wird — wir müssen also stets bestrebt sein die betreffende Erscheinung in ihre Teilvorgänge zu zerlegen, und dürfen dann hoffen, auf einfache Beziehungen zwischen den einzelnen Parametern zu stossen.

Es ist bekannt, wie erfolgreich man auf diesem Wege z. B. die *chemische Kinetik in heterogenen Systemen*, vor allem die Gasreaktionen, die sich an festen Wänden abspielen, aufgeklärt hat. Zunächst wurde der zeitliche Vorgang in einen Diffusionsvorgang und einen rein chemischen zerlegt, und es zeigte sich, dass in vielen Fällen die Diffusion allein für den Verlauf maassgebend ist. Eine Reihe weiterer Fälle, die dann noch sehr verwickelt blieben wie die Zersetzung des SbH_3 an festem Antimon, die Bildung von SO_3 aus SO_2 und O_2 unter dem Einfluss von Platin, As_2O_5 u. a. liessen sich nach den Untersuchungen von BODENSTEIN und STOCK, bzw. BODENSTEIN und FINK quantitativ deuten, als man die Adsorption mitberücksichtigte. Diese konnte noch in sehr verschiedener Weise wirken: bei der Zersetzung des SbH_3 verfolgte man eine chemische Reaktion, an der sich wesentlich nur die an dem Antimon adsorbierte Menge SbH_3 beteiligte; bei der Bildung des SO_3 handelte es sich um eine Diffusion, die dadurch beeinflusst wurde, dass sie durch eine adsorbierte Schicht von SO_2 hindurch vor sich ging. Ganz allgemein fand sich, dass die „vergiftende“ Wirkung, die viele, leicht verdichtbare Gase bei katalytisch beschleunigten Gasreaktionen ausüben und die die Entwicklung des Schwefelsäurekontaktprozesses und des Deaconverfahrens so erschwert haben, vielfach auf eine Störung durch Adsorption zurückzuführen ist.

Bei dem viel umstrittenen Prozess des *Färbens* möchte ich es als sicher hinstellen, dass der Adsorption ein wichtiger Anteil an dem Gesamtvorgang zukommt. Die rasche, schon in der Kälte erfolgende, umkehrbare Aufnahme des Farbstoffs durch die Fasern hat meist völlig das Gepräge einer Adsorption, und zwar handelt es sich oft um die eben besprochene verdrängende Adsorption bei Elektrolyten, bei der z. B. das Kation der Farbbase an die Faser tritt, während ein Kation aus den Fasern zum Anion des Farbsalzes in die Lösung geht. Wie völlig der Parallelismus ist, zeigt Fig. 7 in der im logarithmischen Diagramm die Aufnahme eines Farbstoffs, Neufuchsin, durch Fasern einerseits, durch die verschiedenste Adsorbentien wie Kohle As_2S_3 , HgS u. a. andererseits dargestellt ist.

Ferner ist aber wohl ebenso sicher, dass die Adsorption allein den ganzen technischen Färbprozess nicht erklärt. Die Echtheit der Fär-

bung ist allerdings kein Beweis gegen die Adsorption, wie manchmal geglaubt wird. Denn ich erwähnte ja schon, wie eine durch Adsorption allein bedingte Färbung echt sein muss, wenn der adsorbierte Stoff bis zur Grenze der Nachweisbarkeit aus der Lösung entfernt worden ist. Aber der Einfluss einer längeren Zeit der Einwirkung,

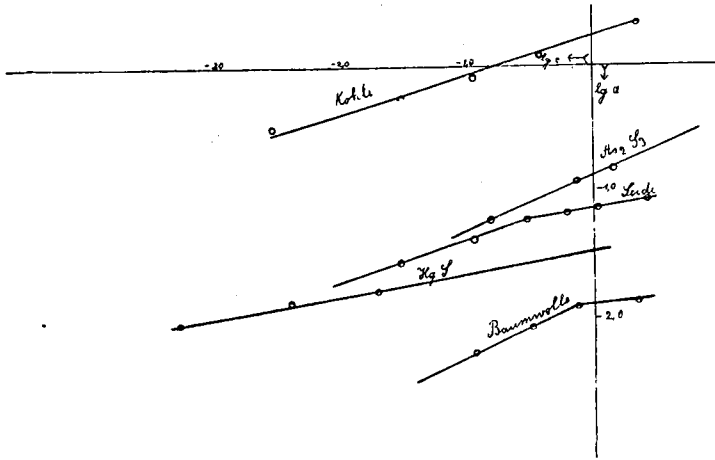


Fig. 7.

der Temperatur, von Salzen u.s.w. beim technischen Färbprozess, dies alles lehrt, dass man auch Lösung, chemische Wechselwirkung und eventuell auch eine Koagulation von Farbstoff und Fasersubstanz berücksichtigen muss, will man das Endergebnis, die gut gefärbte Faser, völlig erklären.

Sehr schön lässt sich beim GERBEN von Hautpulver durch Tannin Adsorption und chemische Wechselwirkung unterscheiden. Das Tannin wird zunächst sehr rasch und umkehrbar vom Hautpulver aufgenommen ganz der Adsorptionsisotherme gemäss. Aber das Produkt hat keineswegs einen lederartigen Charakter, es ist weiss und wird leicht von Alkalien gelöst. Erst im Laufe der Zeit wird es braun und zunehmend weniger angreifbar durch Alkalien, ohne dass irgend wie sich die aufgenommene Menge Tannin ändert. Offenbar tritt hier (möglicherweise neben einer Lösung) eine chemische Wechselwirkung ein, die das Produkt erst zu einem lederartigen macht. Die Adsorption ist also der zeitlich zuerst verlaufende Prozess, der die reagierenden Stoffe in die engste Berührung bringt; die chemische Reaktion selbst folgt nach.

Ich möchte eine derartige Verknüpfung von Vorgängen für typisch halten und glaube, dass man überaus häufig auch bei biologischen Erscheinungen mit ihr rechnen muss.

Auf diese möchte ich nun noch etwas näher eingehen, ohne einige andere Gebiete wie die Agrikulturchemie u. a. weiter zu berühren, in denen die Berücksichtigung der Adsorption schon zu bemerkenswerten Ergebnissen geführt hat. Es ist einleuchtend, dass man bei der enormen Oberflächenentwicklung in der organisierten Welt – und zwar handelt es sich um Grenzflächen von amorphen Stoffen gegenüber einer Flüssigkeit oder einem Gas – auf die Adsorption als mitwirkenden

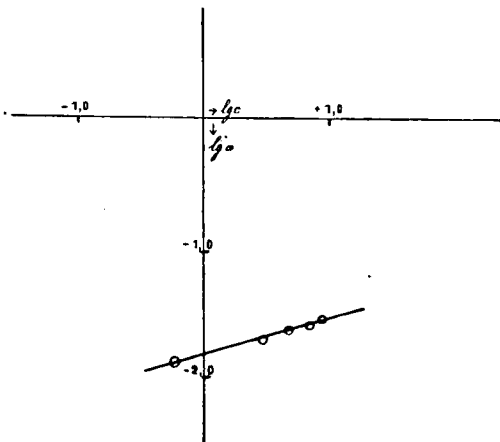


Fig. 8.

Faktor zu achten hat. Versuche, bei denen die möglichst wenig veränderte Grenzfläche von natürlichen Gebilden als adsorbierende Grenzfläche benutzt wird, sind allerdings nicht sehr zahlreich. MORAWITZ fand z. B., dass Blutkörperchen von Pferdeblut, mehrfach mit physiologischer Kochsalzlösung gewaschen und in dieser aufgeschwemmt, Sublimat, das ja auch

von Kohle und anderen Adsorbentien reichlich adsorbiert wird, sehr stark und regelmässig nach der Adsorptionsisotherme aufnehmen. Fig. 8 zeigt dieses im logarithmischen Diagramm in einem willkürlichen Maassstab.

Dies ist von einigem Interesse, wenn man damit zusammenhält, dass bei der *Desinfektion* mit Sublimat nach den Versuchen von KRÖNIG und PAUL die desinfizierende Wirkung von der Konzentration der Sublimatlösung in einer Weise abhängt, wie in der Adsorptionsisotherme die adsorbierte Menge von der Konzentration in der Lösung. Die desinfizierende Wirkung ist hier definiert durch die Zahl der nach einer gewissen Zeit überlebenden Sporen; je kleiner diese Zahl und je kürzer die Zeit, um so grösser der Desinfektionseffekt. Man gelangt also zu der Auffassung, dass dieser letztere eben von der an den Sporen absorbierten Menge Sublimat abhängt. Auch hier wird man

natürlich nicht unmittelbar die Adsorption als Ursache für die Vernichtung der Sporen ansehen; von der adsorbierten Menge wird vielmehr die Menge Sublimat abhängen, die in das Innere der Sporen diffundiert bzw. mit dort vorhandenen Stoffen reagiert.

Hier — wie im Fall des Gerbens — regiert die Adsorption das Zahlenmässige des Vorgangs, ohne am Hauptvorgang selbst — hier der Vernichtung der Sporen, dort der Lederbildung — notwendig unmittelbar beteiligt zu sein.

In noch höherem Maasse als bei dem schon stark adsorbierbaren Sublimat wird man bei hochmolekularen aromatischen Stoffen wie den Alkaloiden damit rechnen müssen, dass sie zunächst durch Adsorption dort aufgenommen werden, wo sie dann ev. durch chemische Wechselwirkung oder eine andere Beeinflussung ihre besondere Wirksamkeit entfalten. Bei der von STRAUB gemessenen Verteilung des Veratrins zwischen dem Herzmuskel einer maritimen Schnecke (*Aplysia limacina*) und dem im Herzbeutel enthaltenem Blut erweist sich die Adsorptionsisotherme als durchaus gültig und auch der ganze Charakter des Vorgangs (leichte Auswaschbarkeit u. s. w.) entspricht einer Adsorption.

Auf dem Gebiet der *Serumtherapie* stösst man auf eine ganze Reihe von Vorgängen, die man als Adsorptionen aufzufassen versucht ist. Da ist vor allem die Aufnahme von Agglutinin durch Bakterien, — wobei diese in die leicht durch Elektrolyte koagulierbaren Agglutininbakterien verwandelt werden, — die in so vielen Hinsichten, der Raschheit der Einstellung und der Gültigkeit der Adsorptionsisotherme, einer Adsorption entspricht, dass schon vor längerer Zeit bekanntlich BILTZ sie als eine solche ansprach. Gegen die Auffassung erhebt sich aber ein gewichtiger Einwand: die ausgesprochene Spezifität der Wirkung. Nur ein Agglutinin, das in einem Tierserum von den betreffenden Bakterien selbst, also etwa von Typhusbakterien erzeugt worden ist, ist im Stande Typhusbakterien in Agglutininbakterien zu verwandeln. Man könnte dies ja nun, wie bei dem oben besprochenen Fall der Desinfektion oder der Gerbung, in der Weise deuten, dass die Aufnahme des Agglutinins unspezifisch ist und demgemäss eine Adsorption, dass aber dann eine sehr spezifische chemische Wechselwirkung zwischen dem Agglutinin und der in der Oberfläche der Bakterien vorhandenen Bakteriensubstanz statthat, die erst die Bakterien zu Agglutininbakterien macht. Wäre dies der Fall, so möchte man erwarten, dass die blosse Adsorption des Agglutinins auch durch andere, artfremde Bakterien vor sich geht, nur dass dann keine weitere chemische Wechselwirkung und also keine Umwandlung in Agglutininbakterien

erfolgt. Ich bin zu wenig sachverständig, um beurteilen zu können, wie weit die bisherigen Untersuchungen eindeutig beweisen, dass auch die Aufnahme des Agglutinins selbst spezifisch ist und dass durch artfremde Bakterien schlechterdings keine Aufnahme statthat.

Es liesse sich indes wohl fragen, ob nicht möglicherweise doch eine spezifische Adsorption denkbar wäre, und ob nicht unter Umständen der meist sehr unspezifische Charakter der Adsorption in einen spezifischen übergeht. Denn, wie früher ausgeführt wurde, könnte auch noch der Oberflächenverdichtungstheorie der Adsorption die Natur des Adsorbens die Aenderung der Grenzflächenspannung mit der Konzentration in charakteristischer, ja spezifischer Weise beeinflussen. Wir wissen aber weder Theoretisches noch Experimentelles über diese Frage.

Bei der Wechselwirkung zwischen Toxinen und Antitoxinen liegen die Verhältnisse sehr ähnlich wie bei der Aufnahme des Agglutinins.

Wie man die Kinetik in heterogenen Systemen mit Erfolg auf chemische Reaktion, Diffusion und Adsorption zurückgeführt hat, so darf man mit Recht hoffen, dass man in entsprechender Weise die *Enzymreaktionen* wird behandeln können. Denn mit heterogenen Systemen wird man es meist zu tun haben: entweder ist das Enzym kolloid gelöst, oder es befindet sich auf irgend einem Substrat, also in oder an der Oberfläche einer zweiten Phase. Und dass die Adsorption einen beträchtlichen Anteil an den Vorgängen haben wird, ist allein deshalb wahrscheinlich, weil man es meist mit Reaktionen organischer Stoffe zu tun hat. Schon jetzt konnten WAENTIG und STECHE manche Verwicklungen, die bei der Einwirkung von Katalasen auf Wasserstoffperoxyd eintraten, durch Adsorption des Peroxyds bzw. des sich bildenden Sauerstoffs erklären.

Noch in einer anderen Weise könnte die Adsorption für die Technik der Enzymuntersuchung von Belang sein. Wie gesagt, befinden sich die Enzyme oft an Substraten, und es scheint in vielen Fällen nicht ausgeschlossen, dass sie selbst keineswegs so übermässig hochmolekulare Stoffe sind, nur das Substrat besteht aus solchen. Das Enzym ist vielleicht auf diesem so versteckt wie in den früher besprochenen Versuchen der Farbstoff auf der Kohle, und es wäre dann nicht unwahrscheinlich, dass man es mit geeigneten Lösungsmitteln vom Substrat entfernen, es isolieren und seine Natur feststellen könnte. Das Charakteristische hierbei ist natürlich, dass ein Lösungsmittel unter Umständen ungeeignet ist, obwohl das Enzym darin löslich ist, einfach weil es in ihm so stark adsorbiert wird, dass es unterhalb jeder bequemen Nachweisbarkeit daraus verschwindet.

Auch in der *Therapie* sind neuerdings Verfahren in Gebrauch gekommen, die fraglos zum grossen Teil auf Adsorptionsvorgängen beruhen. Ich denke nicht nur an das alte Gegengift gegen arsenige Säure, das Eisenoxyd, dessen Wirkung nach BILTZ und LOCKEMANN wohl sicher als Adsorption anzusehen ist. Man verwendet jetzt auch in zunehmendem Maasse sowohl bei der äusseren Wundbehandlung wie bei inneren Vergiftungen durch Pilzgifte u.s.w. Tierkohle und vor allem Bolus. Die Giftstoffe, die hier in Betracht kommen, gehören wohl alle zu der Klasse der hochmolekularen organischen Verbindungen, bei denen man von vornherein mit einer starken Adsorption rechnen darf. Es ist deshalb kaum zu bezweifeln, dass man es hier mit Adsorptionswirkungen zu tun hat.

Und nun die physiologischen und biologischen Elektrolytwirkungen. Es ist auffallend, wie häufig man dort den Eigentümlichkeiten begegnet, die früher den Einfluss der Elektrolyte bei der Koagulation und der Elektroosmose charakterisierten: die eine Ionenart, seien es Kationen oder Anionen, tritt besonders hervor, und es kommt auf die Wertigkeit und Adsorbierbarkeit derselben an. Da all diese Eigenschaften, wie wir früher sahen, auf verdrängende Adsorption zurückgeführt werden konnten, ist es nur naheliegend anzunehmen, dass diese auch bei diesen physiologischen und biologischen Wirkungen das Grundphänomen ist.

Zu dieser Gruppe von Erscheinungen gehören zweifellos die mannigfachen vergiftenden und entgiftenden Einflüsse der Ionen, die LOEB und seine Mitarbeiter, LILLIE und andere untersucht haben. Hier liegen nun die Verhältnisse insofern verwickelt, als nicht ein einziger Elektrolyt, sonder Elektrolytgemische vorhanden sind, ganz abgesehen davon, dass es hier vielleicht noch nicht völlig gelungen ist die Wirkung der Ionen auf eine bestimmte Funktion von der gleichzeitig vorhandenen Wirkung auf andere Funktionen zu sondern.

Ich möchte lieber als Beispiel einen anderen Fall kurz besprechen, der mir einfacher zu liegen scheint, nämlich den Einfluss der Elektrolyte auf das Sichtbarmachen von Infusorieneiesseln nach Versuchen von REICHERT.

Die Lichtbrechungsverhältnisse sind nicht wesentlich maassgebend, wie man zunächst denken möchte; es zeigt sich vielmehr, dass die Elektrolyte besonders wirksam sind, dass es bei diesen vor allen auf die Kationen ankommt, und zwar auf deren Wertigkeit: das H^+ -ion zeichnet sich auch durch starke Wirkung aus; kurzum wir haben die Erscheinungen, wie sie bei der Koagulation beschrieben wurden. Es

ergiebt sich nun, dass man im Ultramikroskop nicht die einzelnen Geisseln sieht, sondern dass diese im allgemeinen zu Geisselzöpfen zusammentreten müssen, um sichtbar zu werden. Damit ist die Brücke zur Koagulation geschlagen: wie bei der Koagulation die Elektrolyte das Zusammenballen der einzelnen Kolloidteilchen begünstigen, so begünstigen sie hier das Zusammentreten der einzelnen Geisseln zu einem Geisselzopf.

Zum Schluss erlauben Sie mir einige Bemerkungen allgemeiner Art über die Bedeutung der Adsorption für die Vorgänge in der organisierten Welt. An zwei Eigenschaften denke ich da besonders: an die überaus kleinen Stoffmengen, mit denen dort gearbeitet wird, und an die ausgesprochene Struktur der Gebilde, die wir zu betrachten haben. Sie brauchen sich bloss zu vergegenwärtigen, wie gering an Menge die Stoffe sind, die in so beträchtlicher Zahl in einer einzelnen Zelle vorhanden sind, und dass diese nicht etwa eine gleichförmige Lösung bilden, sondern in ganz bestimmter Weise verteilt und angeordnet sind. Es ist leicht einzusehen, dass der Adsorption in beiden Hinsichten eine belangreiche Rolle zugeschrieben werden darf. Einmal begünstigt sie ja im höchsten Maasse die Wirksamkeit kleiner Stoffmengen. Das Eigentümliche der Adsorptionsisotherme besteht ja darin, dass grade den sehr kleinen Konzentrationen in der Lösung noch beträchtliche adsorbierte Mengen entsprechen. Wir haben also eine lockere Verbindung, die aber nicht, wie es gewöhnlich bei einer chemischen Verbindung der Fall ist, bei grosser Verdünnung vollständig dissoziiert ist, sondern grade trotz der grossen Verdünnung den einen Stoff praktisch vollständig der Lösung entzieht. So kann durch Adsorption erreicht werden, dass ein Stoff in sehr kleiner Menge, der in Lösung auf einen grösseren Raum verteilt allzu verdünnt wäre, um nennenswert zu wirken, auf einem viel kleineren Raum an der Grenzfläche konzentriert eine beträchtliche Wirkung entfaltet.

Und indem die Adsorption so die Gleichförmigkeit stört, bedingt sie notwendig eine gewisse räumliche Verteilung der Stoffe: die oberflächenaktiven sammeln sich an den Grenzflächen, die oberflächeninaktiven in der Lösung; an den negativ geladenen Grenzflächen können die Kationen gegeneinander ausgetauscht werden, an den positiv geladenen die Anionen. Und auch die Oberflächenverdichtungstheorie der Adsorption lässt die Möglichkeit voraussehen, dass stofflich verschiedene Grenzflächen sich in ihren adsorbierenden Eigenschaften unterscheiden, wodurch die durch Adsorption hervorgerufene Verteilung

noch mannigfacher wird. In der Natur begegnen wir allerdings weiter einer, anscheinend der Adsorption ähnlichen, lockeren Bindung von stark spezifischem Charakter, wofür wir bei der Adsorption im Reagensglas noch kein Gegenstück haben.

Sollte es mir gelungen sein Ihnen einen Begriff zu geben, was man unter den Adsorptionerscheinungen versteht und wie diese auf den verschiedensten Gebieten Berücksichtigung verdienen, so habe ich das Ziel meiner Ausführungen erreicht.

Literatur

auf die Bezug genommen wurde:

ARRHENIUS, Meddeland. K. Vetenskap. Nobelinstitut (2) No. 7 (1910), (Adsorptionsformeln).

MISS BENSON, Journ. Phys. Chem. **7**, 532 (1903) (Anreicherung von Amylalkohol im Schaum einer wässrigen Lösung).

BILTZ, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **37**, 3138 (1904). (Adsorption von arseniger Säure durch Eisenhydroxyd).

———, Zeitschr. f. physik. Chem. **48**, 615 (1904) (Agglutination als Adsorption).

BODENSTEIN u. FINK, Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 46 (1907) (Kinetik d. Reaktion $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$).

——— u. STOCK, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **40**, 570 (1907) (Zerfall von SbH_3 an Antimon).

v. ELISSAFOFF, Zeitschr. f. physik. Chem. **79**, 385 (1912) (Einfluss d. Elektrolyte auf die Elektroosmose).

FREUNDLICH, Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 129 (1903) (Koagulation durch Elektrolyte).

———, Zeitschr. f. physik. Chem. **57**, 385 (1907) (Adsorption in Lösungen).

———, Kolloid-Zeitschr. **3**, 212 (1908) (Adsorption als Oberflächenverdichtung).

———, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 385 (1910). (Koagulation d. Elektrolyte als Adsorptionerscheinung).

———, Kapillarchemie u. Physiologie (Adsorption v. Veratrin).

———, Kapillarchemie (die Adsorption als Oberflächenverdichtung).

——— u. LOSEV, Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 284 (1907) (Adsorption v. Farbstoffen).

——— u. MASJUS, van Bemmelen-Gedenkboek S. 88 (1910). (Adsorption in Gemischen).

- u. NEUMANN, Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 538 (1909) (Verdrängende Adsorption bei Elektrolyten).
- v. GEORGIEVICS u. a. Wien. Monatshefte **32**, 1075 (1911); **33**, 45 (1912) (Adsorption u. Färbetheorie).
- GIBBS, Thermodyn. Studien (S. 271). (Oberflächenverdichtung).
- MISS HOMFRAY, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 129 (1910) (Adsorption v. Gasen).
- KATZ, Nernst-Festschrift S. 201 1912 (Adsorption als feste Lösung).
- KRÖNIG u. PAUL, Zeitschr. f. Hygiene **25**, 1 (1897) (Desinfektion mit Sublimat).
- W. C. Mc C. LEWIS, Phil. Mag. **15**, 499 (1908); **17**, 466 (1909) (Verdichtung eines gelösten Stoffes an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten).
- LILLIE, Americ. Journ. of Physiol. **7**, 25 (1902); **10**, 433 (1904); **17**, 89 (1906) (Biologische Elektrolytwirkungen).
- LOCKEMANN u. PAUCKE, Kolloid-Zeitschr. **8**, 273 (1911) (Adsorption von arseniger Säure durch verschiedene Adsorbentien).
- LOEB, Pflüg. Arch. **91**, 248 (1902); LOEB u. GIES, Pflüg. Arch. **93**, 246 (1902) (Biolog. Elektrolytwirkungen).
- MAFFIA u. LOTTERMOSER, Kolloidchem. Beihefte **3**, 85 (1911) (Adsorption von FeCl_3 in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -sol).
- MARC, Zeitschr. f. physik. Chem. **75**, 710 (1910); **76**, 58 (1911); **81**, 641 (1913) (Sättigungserscheinungen bei der Adsorption).
- MERCK's Jahresbericht **23**, 165 (1909); **24**, 145 (1910); **25**, 207 (1911) (Therapeutische Verwendung von Tierkohle und Bolus).
- MORAWITZ, Kolloidchem. Beihefte **1**, 301 (1910) (Adsorption von Schwermetallen, Sublimat; Beziehung zur Desinfektion).
- , Kolloid-Zeitschr. **6**, 259 (1910) (Adsorption v. Sublimat an Blutkörperchen).
- OLSZEWSKI, Compt. rend. **98**, 914 (1884); Zeitschr. f. physik. Chem. **16**, 380 (1895) (Kritische Daten und van der Waals'sches a für Stickstoff u. Argon).
- PELET-JOLIVET, Die Theorie des Färbeprozesses.
- RAMSAY u. TRAVERS, Philos. Trans. Roy. Soc. (London) **197**, 47 (1901). (Kritische Daten und van der Waals'sches a für Argon).
- REICHERT, Zentralbl. f. Bakter. **51**, 1 (1909) (Sichtbarmachen von Bakteriengerissen).
- G. C. SCHMIDT, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 689 (1910); **77**, 641 (1911); **78**, 667 (1912) (Sättigungserscheinungen bei der Adsorption).
- v. SCHROEDER, Kolloidchem. Beihefte **1**, 1 (1909) (Bedeutung d. Adsorption f. d. Gerben).

- STORTENBEKER, Chemisch Weekblad 1910, No. 12 (Anreicherung von Saponin im Schaum).
- STRAUB, Arch. di fisiol. **1**, 65—66 (1904) (Adsorption v. Veratrin).
- TITOFF, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 641 (1910) (Adsorption v. Gasen).
- J. J. THOMSON, Applicat. of Dynamics to Phys. a. Chem., S. 191 (Oberflächenverdichtung).
- WAENTIG u. STECHE, Zeitschr. f. physiol. Chemie **79**, 446 (1912) (Adsorptionsvorgänge bei der Wirkung der Katalasen auf H_2O_2).
- WARBURG, Wied. Ann. **41**, 14 (1890) (Oberflächenverdichtung).
- WHITNEY u. OBER, Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 630 (1902) (Verdrängende Adsorption bei Elektrolyten).
- v. WROBLEWSKY, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. **91**, 696 u. 709 (1885) (Krit. Daten u. v. a. d. Waals'sches a für Stickstoff).
- ZAWIDSKI, Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 77 (1900); **42**, 612 (1903) (Anreicherung v. Essigsäure u. Saponin im Schaum einer wässrigen Lösung).

Boekaankondigingen.

Literatur-Register der organischen Chemie, geordnet nach M. M. RICHTERS Formelsystem. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigiert von ROBERT STELZNER. Erster Band, umfassend die Literaturjahre 1910 und 1911, anschliessend an die dritte Auflage von RICHTERS Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen. Braunschweig, Verlag von FRIEDRICH VIEWEG und SOHN. 1913, 1286 pp., M. 84.—, geb. M. 86.—.

Nadat in 1899—1900 RICHTERS *Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen* verschenen was, is deze uitgave voortgezet in drie supplementbanden, die telkens de tijdruimte van twee jaar omvatten. In 1910—1912 is een nieuwe (3^{de}) druk verschenen, die de litteratuur tot ongeveer einde 1909 omvatte; en de goede gewoonte volgende is nu een supplementband onder bovenstaanden titel verschenen, omvattende de litteratuur van 1910—1911. Maar hoe onderscheidt zich die band van al haar voorgangers! De grootere omvang, vergeleken met de vorige supplementbanden, wordt niet in hoofdzaak veroorzaakt door de steeds wassende toename der chemische experimenteele litteratuur, maar komt voort uit een geheel andere, en naar het mij voorkomt zeer toe te iuichen opvatting omtrent samenstelling en inhoud van den supplementband, die nu ook tevens den zeer juisten naam van litteratuurregister gekregen heeft. In de eerste plaats is gebroken met het systeem, bij verbindingen, waarover zeer veel gepubliceerd is, alleen of nagenoeg alleen te vermelden: Lit. bedeutend. Zoo geeft de laatste uitgave van het Lexikon bijv. bij benzol alleen een verwijzing naar „Beilstein“, en verder de toevoeging: Lit. bedeutend. In het Literatur-Register omvat de benzol-litteratuuropgave eenige pagina's!

Een tweede, uiterst belangrijke verbetering, een noodzakelijk gevolg van de eerste, is een korte opgave van den inhoud der aangehaalde litteratuur. Deze opgaven waren noodzakelijk geworden, doordat in de nieuwe uitgave een veel uitgebreidere litteratuuropgave voorkomt, en de bloote opsomming van litteratuur zonder inhoudsopgaven bij het meerendeel der verbindingen al van zeer weinig nut zou zijn. Zoo komen bijv. onder het hoofd benzol een 280, bij azijnzuur een 290 litteratuuropgaven voor; was daaraan nu niet een korte inhoudsopgave toegevoegd, dan zou men verplicht kunnen zijn al deze litteratuurplaatsen op te slaan, om zich te vergewissen, of een gezochte opgave al dan niet in de litteratuur der betreffende twee jaar voorkomt, — een inderdaad onbegonnen werk! Deze voorbeelden maken het nu aan den anderen kant duidelijk, welk een groote aanwinst voor ons het bezit van een dergelijk litteratuuroverzicht is, te meer nog, waar deze opgaven in een zeer bepaalde volgorde (p. XXXIV) gerangschikt zijn, zoodat ook in uitgebreide artikelen de gezochte opgave vlug te vinden is. De toevoeging van het Chem. Zentr. Bl. refereat bij iedere litteratuuropgave maakt het ons gemakkelijk ons vlug over den inhoud van een stuk te orienteeren. Het is wel duidelijk, dat voor allen, die in de organische chemie werken of daarmee in aanraking komen, zoodanig ingerichte registers niet alleen onmisbaar, maar ook een onwaardeerbare aanwinst zijn.

Uitgebreide „Erläuterungen” geven de noodzakelijke inlichtingen omtrent het gebruik van het Register.

P. J. M.

Ueber die Konstitution der Azoxyverbindungen. Experimentelle Studien von Prof. Dr. ANGELO ANGELI, Florenz. Deutsch von Dr. W. ROTH, CÖTHEN. Sonderausgabe aus der Samml. chem. u. chem. techn. Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. W. HERZ, Breslau. Band XIX. Stuttgart, Verlag von FERDINAND ENKE. 1913, 32 pp., M. 1.50.

Door Prof. A. ANGELI worden reeds gedurende tal van jaren zeer belangrijke en meerendeels experimenteel zeer moeilijke onderzoekingen verricht over organische stikstof-zuurstofverbindingen. In 1908 verscheen van zijn hand: Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stikstoffs, en in bovengenoemd werkje, dat in zeker opzicht een vervolg hierop is, bericht hij nu over onderzoekingen betreffende de konstitutie der azoxyverbindingen. Door de Duitsche bewerking zijn wij nu in staat gesteld, kennis te nemen van deze belangrijke onderzoekingen, die, gepubliceerd in de Rend. Lincei, voor ons niet zeer toegankelijk zijn.

De lektuur is een waar genot. Helder en duidelijk wordt ons de stand van dit interessante vraagstuk voor oogen gesteld. Niemand zal dit boekje onvoldaan uit de handen leggen.

P. J. M.

Wandlungen in der Volksernährung von Dr. MAX RUBNER, ordentl. Professor der Universität Berlin. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., 1913, 135 p.p.

In verband met een verhandeling over volksvoeding van Mr. H. W.

METHORST in het Tijdschr. v. sociale hygiene moge ook hier geweest worden op het onlangs verschenen boek van RUBNER.

„Aus dem schier unerschöpflichen Gebiete der Volksernährung will dieses Buch einen neuen Teil herausgreifen, die Wandlungen von Sitten und Gewohnheiten, die in unserer städtischen und grossstädtischen Ernährungsweise am deutlichsten zum Ausdruck gekommen sind. Vor allem soll das eigentliche Wesen und die unbewusste Tendenz dieser ganzen Entwicklung aufgeklärt werden. Es war dadei notwendig eine Frage, die im letzten Jahre eine grosse Bedeutung erlangt hatte, die Fleischversorgungsfrage, vom physiologischen Standpunkt zugleich mit der Frage des Eiweissbedürfnisses überhaupt eingehender zu studieren“. Dit citaat uit het voorwoord kenschetst het boek geheel, vandaar dat het hier wordt afgedrukt. Het behandelde onderwerp is er een, dat velen — zij mogen chemicus zijn of niet — belang inboezemt en het wordt hier behandeld door iemand, die op dit gebied grooten naam heeft verworven. Een nadere aanbeveling lijkt dan ook overbodig.

W. P. J.

Fortschritte und Probleme der chemischen Industrie. Vortrag, gehalten in der allgemeinen Sitzung des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie am 9. September 1912 in New York von C. DUISBERG. Leipzig, OTTO SPAMER, 1913, 32 p.p., M. 1.—.

Deze belangwekkende voordracht, in de eerste aflevering van dit jaar van de Zeitschrift für angewandte Chemie verschenen, is nu ook afzonderlijk verkrijgbaar gesteld tegen geringen prijs. Wel is waar wordt veel van het nieuwe op het gebied der chemische industrie slechts met versnelden pas doorloopen, maar de aandacht van den lezer wordt toch op menige bijzonderheid gevestigd, die hem allicht onbekend was.

W. P. J.

Lexikon der anorganischen Verbindungen unter Berücksichtigung von Additionsverbindungen mit organischen Komponenten. Mit Unterstützung der Deutschen Chemischen Gesellschaft herausgegeben im Auftrage des Vereins Deutscher Chemiker. Bearbeitet von M. K. HOFFMANN. Bd. I, pp. 1—80 (M. 4.—), 1910; Bd. II, pp. 1—144 (M. 8.—), 1912; Bd. III, pp. 1—72 (M. 4.—), 1910. Leipzig, Verlag von J. A. BARTH.

Met het aankondigen van dit werk is geruimen tijd gewacht. Op grond toch van de twee in 1910 verschenen afleveringen was het moeilijk een oordeel over deze uitgave uit te spreken. De opzet leek flink. De uitgave zou geschieden met steun van het „Königl. Sächsische Ministerium des Kultus und öffentlichen Unterrichts“, van de „Königl. Preussische Akademie der Wissenschaften“ en van de „Königl. Sächsische Gesellschaft der Wissenschaften.“

Al spoedig na het verschijnen dezer twee nummers werd door Prof. JORDIS de opmerking gemaakt, dat deze onderneming niet door één persoon en zonder een behoorlijke bibliotheek kon worden uitgevoerd. Op voorstel nu van Geheimrat DUISBERG besloot de Verein Deutscher Chemiker het

Lexikon uit te geven (zie Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1133 en 1912, 491). Zoowel door deze vereeniging als door de Deutsche Chem. Gesellschaft (zie Ber. d. deutsch. chem. Ges. 44, 2273 en 45, 699) werden 15000 Mark toegestaan. Bovendien werd aan den bewerker een bureau in het Hofmann huis te Berlijn afgestaan, zoodat hij tevens de bibliotheek van laatstgenoemde vereeniging bij de hand heeft. Ook eene assistente en eene correctrice verleen hem hulp. Door Prof. TUBANDT wordt het geheele werk vóór het afdrukken nagezien (bij de eerste afleveringen geschiedde dit door Prof. THIEL).

Men heeft thans dus met een in alle opzichten flink opgezette onderneming te doen.

Volgens een mededeeling van den bewerker, gedateerd April 1912, zal de omvang ongeveer 2000 blz. bedragen en zal het hoofdwerk tegen het einde van 1914 gereed zijn. Dan begint dadelijk het verschijnen der aanvullingsdeelen. Voor deze roept hij ook de medewerking van de gebruikers in. Al is toch de bibliotheek in het Hofmann huis, de grootste chemische bibliotheek van Duitschland, toch ontbreekt nog heel wat, zooals reeds bij het bewerken der verschenen weinige afleveringen is gebleken. Een vergelijken van alle citaten met de oorspronkelijke literatuur is dan ook onmogelijk geweest. Vermeld moge nog worden, dat geregeld wordt verwezen naar „Gmelin-Kraut“; zoodat het lexikon voor dit handboek tevens een register wordt.

Voor zoover een beoordeeling mogelijk is uit het drietal afleveringen, dat voor ons ligt — de andere, welke sedert mogelijk verschenen zijn, kwamen niet in ons bezit — hebben wij met een werk te doen, dat in geen anorganisch chemisch laboratorium mag ontbreken. Vooral indien de aangekondigde snelheid van verschijnen wordt in acht genomen, zal men weldra over een onmisbaar werk kunnen beschikken.

W. P. J.

The Chemistry of Pants and Painting by A. H. CHURCH, F. R. S., Professor of Chemistry in the Royal Academy of Arts in London. Third Edition. Revised and Enlarged. London, SEELEY and Co. Ltd, 38 Great Russell Street, 1901, 355 pp.

An Introduction to the Chemistry of Paints bij J. NEWTON FRIEND, Ph. D., D. Sc. With Diagrams. LONGMANS, GREEN and Co., 39 Paternoster Row, London, 1910, 204 pp., 3 s. 6 d.

Velen zullen OSTWALD's „Malerbriefe" kennen. Wie zich daardoor tot het behandelde onderwerp heeft aangetrokken gevoeld, of wie, evenals OSTWALD de schilder- en teekenkunst zelf beoefent, zal de kennismaking met het boek van CHURCH niet berouwen. Want veel, dat uitteraard in OSTWALD's brieven slechts kon worden aangestipt, vindt hier een behoorlijke bespreking.

Een gedeelte van het behandelde mag bovendien op algemeene belangstelling rekenen, n.l. de instabiliteit van schilderijen, aquarellen, enz. Dat de verkoop van vervalschte en minderwaardige materialen veelal de schuld is en nog zal blijken te zijn van de groote vergankelijkheid van menig kunstwerk,

mag als welbekend worden aangenomen. Of dit echter zoodanig is doorgedrongen in kunstenaarskringen, dat in de leveranciers van materialen alleen dan vertrouwen wordt gesteld, indien deze bewijzen kunnen dit waard te zijn, mag met recht worden betwijfeld.

Hun vooral zij de lezing eerst van OSTWALD's boekje daarna van CHURCH's werk ten zeerste aangeraden. Doch ook chemici, die materialen op dit gebied ter onderzoek ontvangen of wien advies wordt gevraagd door kunstschilders, zullen in beide boeken veel van hun gading vinden, vooral in het laatstgenoemde.

Een in menig opzicht aantrekkelijk boekje is ook dat van NEWTON FRIEND, waarvan men hierboven eveneens den titel aantreft. Het is ontstaan uit een reeks voordrachten, gehouden voor ververs en decoratieschilders. Het bevat, waar noodig, eenige eenvoudige chemische beschouwingen. Een aantal door ontwikkelde ververs uitvoerbare proeven ter beoordeeling van verschillende materialen wordt aan het einde beschreven. W. P. J.

Einführung in die Thermodynamik von R. BLONDLLOT, Prof. a. d. Univ. Nancy. Authorisierte Deutsche Ausgabe von SCHORR und PLATSCHKE. Dresden, TH. STEINKOPFF, 1913, M. 4.—.

Het gaat niet ver; de naam van VAN DER WAALS komt er zelfs niet in voor; het is ook wel wat bezwaarlijk dat de Fransche notaties niet al te best kloppen met die van onze colleges; maar ik had aangename herinneringen aan dit boekje en heb met genoegen na twintig jaren de kennis hernieuwd.

Het is dan ook hier en daar woordelijk naar een college van Prof. LIPPMANN; terwijl er elders gedecideerd verbeterd en aangevuld is. De paragraaf over reversibele en irreversibele processen ging terecht naar het derde hoofdstuk; een extra duidelijk hoofdstuk over Thermometrie werd ingelascht. Nieuw is ook het entropiediagram met extract van een voordracht van E. HAHN. De heeteluchtmaschine van STIRLING verviel, maar die ruimte wordt nu ingenomen door de bespreking van eenige andere machines, waarbij ik tot mijn spijt den motor van HEINRICI miste.

Den naam van CLAPEYRON — in de oorspronkelijke uitgave genegeerd — treft men terecht aan. Trouwens er worden nog al wat namen genoemd in tekst en noten: Sir WILLIAM THOMSON, KAMERLINGH ONNES, LINDE enz. In dat opzicht verschilt BLONDLLOT van inzicht met BERTRAND, die in de inleiding van zijn *Thermodynamique* van 1887 annonceerde dat hij de nieuweren, zelfs Sir W. THOMSON niet, bij name zou noemen om geen historische questies uit te lokken. Maar, ondanks dit, moet gezegd dat BERTRAND mij beter bevalt wat betreft de vóórgeschiedenis van het onderwerp. Was er nu in zoo'n elementair boekje als van BLONDLLOT werkelijk geen plaats voor een woordje over de BROWN'sche beweging of voor de (pas in 1871 gepubliceerde) woorden van CARNOT, waarin hij blijk geeft zijne fout te hebben ingezien en waardoor hij, wel 15 jaar vóór ROBERT MAYER, op het goede spoor was?

Het is zoo merkwaardig dat CARNOT ondanks een kardinal fout¹⁾ in zijn opzet, toch zoo iets belangrijks vond, dat ik niet tevreden kan zijn met de korte woorden van BLONDLOT: „geniale intuïtie”, maar liever luister naar BERTRAND, waar hij zegt:

„Quelle audace, cependant, et *a priori*, quel paradoxe! La nature des corps dont les dilatations et les contractions produisent le travail est indifférente! Il ose l'affirmer lorsque le contraire semble évident”.

Dat de — immers pas beginnende — lezer niet één enkelen keer wordt aangemaand die vreemde formules naar hunne dimensies te toetsen, verbaast mij. Maar een andere grief is ernstiger. In plaats van een heele bladzijde met formules is mij soms de zaak op volkomen simpele wijze duidelijk. Die meer simpele afleiding mis ik, ze kon er althans als *toegift* bij; de letters van het *bewijs* staan tusschen mij en het ware inzicht. Zoo kan men de formule $l = T \left(\frac{dp}{dt} \right)_v$ direct uit de figuur van het kringproces aflezen als men maar het parallelogram zoo kiest, dat een der diagonalen evenwijdig loopt met de V-as.

Als ik het wel heb is het voorgaande een bezwaar dat niet ongelijk is aan dat hetwelk Dr. A. KEMPE kort geleden neerschreef in het Wiskundig Tijdschrift, naar aanleiding van het onderwijs (in vroeger tijd) van de gronden der differentiaalrekening (1913 Afd. 4). H. A. N.

Le froid industriel par L. MARCHIS, Prof. à la Faculté des Sciences de Paris. FELIX ALCAN, Paris, 1913, 328 pp., 3 fr. 50.

Aan het slot van een mooi boekje vertelt TYNDALL hoe FARADAY iets symbolisch zag in het feit dat onzuiver water toch zuiver ijs kon geven.

Volgens Dr. BORDAS gelukt het thans, in het groot pijpen kristalijns zonder witten kern te krijgen uit het eerste het beste soort water; en het is dan niet alleen chemisch zuiver maar ook bacterievrij. Aardig dat men dus geheel doorzichtige pijpen kan krijgen. Dit is van aanbelang voor de calorimetrie, althans wanneer wij die meer-dan-onhandige, hyper-onnauwkeurige en op principes van het jaar nul berustende ijscalorimeters van thans den bons geven, ook uit de leerboeken waarin ze nog paradeeren, en door een meer modern soort ijscalorimeters willen vervangen. Want dan is dat luchtvrj ijs een eerste eisch.

Zoo heb ik dit boekje met veel belangstelling doorgekeken. Het bevat tal van platen en tabellen; aan de verschillende methodes compressie, ejectie, absorbtie, en alle verdere technische questies schijnt hier recht gedaan. Men leest hoe men vleesch, boter, eieren, vruchten moet behandelen, en ook hoe men het moet aanleggen, opdat het spreekwoord omtrent een rotten appel zijn juistheid verliest in de koelkamer.

Aan TELLIER (1874) wordt de hulde gebracht die hem als pionier toekomt. Ook aan CARNOT, wiens kringproces te hulp wordt geroepen om althans

¹⁾ Die BERTRAND typisch vergelijkt met de bewering als zoude een muziekinstrument een bepaalde hoeveelheid geluid in zich bevatten.

zeer ten ruwe te taxeeren hoeveel arbeid er noodig is om b.v. van 24° tot -100° C. af te koelen; want lager behoeft men niet te gaan.

Dat koelkamers van belang zijn blijkt uit het getal 1200 voor de V. Staten en voor 'de abattoirs alleen. Dat is voor vleesch dus alleen: 3 miljoen M³. Als de pyramide van Cheops maar niet massief was, zou zij zoowat groot genoeg zijn. H. A. N.

Recueil de constantes physiques par.... (hier volgen de namen van 112 medewerkers) publié par HENRI ABRAHAM et PAUL SACERDOTE. Paris, GAUTHIER-VILLARS, imprimeur-librairie, Quai des Grands-Augustins 55, 1913, 753 pp., relié 50 francs.

Deze uitgave van de „Société Française de Physique” vormt een te waardeerend werk, waarvan het bezit niet overbodig wordt gemaakt door dat van Landolt-Börnstein. Een lijst te geven van den rijken inhoud zou hier te veel ruimte in beslag nemen. Aan bovengenoemd adres kan men een prospectus krijgen, dat alle behandelde onderwerpen noemt en tevens de namen der medewerkers geeft.

Op lichtblauw papier gedrukt, hetgeen het opzoeken vergemakkelijkt, vindt men een 60-tal blz. met de namen, synonimen en formules der stoffen, waarvan in dit werk constanten zijn opgenomen. Helaas vindt men op die lijst niet een opgaaf van de bladzijde(n), waar de constanten zijn vermeld. Deze omissie ontnemt begrijpelijkerwijs aan de namenlijst veel van haar waarde.

In tegenstelling met Landolt-Börnstein wordt de literatuur, waaraan de getallen ontleend zijn, niet aangegeven. Wel wordt vaak de waarnemer genoemd en achter zijn naam een jaartal aangegeven, hetgeen in een aantal gevallen het terugvinden van den bron wel zal mogelijk maken. Hopen wij, dat de samenstellers der tabellen, die aan de voet der bladzijden worden genoemd, hun literatuuraanteekeningen hebben bewaard. Belangstellenden kunnen dan ten minste bij hen inlichtingen verkrijgen. W. P. J.

Jahrbuch der Elektrochemie und angewandten physikalischen Chemie. Jahrgang XIII. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1906. Herausgegeben von HEINRICH DANNEEL und JULIUS MEYER. XII und 869 Seiten. Verlag von WILHELM KNAPP, Halle a/S.

Gelijk op zoovele „Jahresberichte” schijnt op dit bekende repertorium het noodlot te rusten. Eerst thans brengt het ons een overzicht over de wereldliteratuur van het jaar 1906 op het gebied, waaraan het gewijd is. Wie dit werk door veelvuldig gebruik van nabij kent, weet, welk uitnemenden leiddraad het vormt voor hem, die zich snel over de publicaties op fysisch-chemisch gebied wil oriënteren; hij zal wel met referent den wensch uitspreken, dat het der redactie gelukken moge de thans ontbrekende jaargangen binnen den kortst mogelijken tijd aan te vullen.

Gelijk ook in de vroegere jaargangen het geval is geweest, is het geheel in twee deelen gesplitst: het eerste deel behandelt de publikaties, die eene

meer theoretische strekking hebben, het tweede de praktische elektrochemie in den meest uitgebreiden zin van het woord. Bij het doorbladeren van dit werk zal men met dankbaarheid aan BERZELIUS denken, den man, die aan dergelijke jaarboeken het aanzijn heeft gegeven. E. C.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

De Gemeenteraad van Enschedé heeft benoemd tot tijdelijk leeraar in de scheik., wis- en natuurkunde en warenkennis den Heer G. WESTERHOF, scheik. ing. te Arnhem.

Aan het Gymnasium te Zwolle is tot tijdelijk leeraar in de scheikunde benoemd Dr. W. P. A. JONKER, leeraar aan de R. H. B. S. aldaar.

Burgemeester en Wethouders van Groningen roepen op sollicitanten naar de opengevallen betrekking van assistent-scheikundige. De jaarwedde bedraagt f 1500.— De benoeming zal aanvankelijk geschieden voor den tijd van één jaar. Kennis van de bacteriologie zal tot aanbeveling strekken.

Sollicitanten worden uitgenoodigd zich onder overlegging van stukken schriftelijk te wenden tot den Directeur, Roodeweeshuisstraat 17 te Groningen, vóór 10 September e. k.

De Commissaris der Koningin in Zuid-Holland heeft benoemd tot Secretaris van de Gezondheidscommissie te Leiden den Heer W. C. DE GRAAFF, Ap., lector aan de Rijksuniversiteit aldaar.

Verschenen is de dissertatie, waarop de Heer A. W. VAN DER HAAR, apotheker, scheikundige van de Coöp. Ap. Ver. „De Onderl. Pharm. Groot-handel” te Utrecht, bevorderd is tot Dr. Phil. aan de Universiteit te Bern.

De titel luidt: „Untersuchungen in der Familie der Araliaceae, speziell über die Glukoside und Oxydase aus den Blättern von Polyscias nodosa Forst. und Hedera helix L.”

In de Augustus-Aflevering van het „Tijdschr. der Alg. Techn. Ver. v. Beetw. suikerfabr. en Raffinadeurs” komt een publicatie voor van Dr. P. J. H. VAN GINNEKEN over „diffusie”, zich aansluitend bij zijn verhandeling over „economische uitloosing”, opgenomen in de Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. en gerefereerd in de vorige aflevering van het „Chem. Weekbl.” (blz. 759).

Ingekomen verhandeling.

C. VAN ROSSEM, De dissociatiegraad van binaire electrolyten als functie der normaliteit.

Correspondentie.

J. te Z. Er bestaan begrijpelijkerwijs verscheidene boeken over „verfstoffen en verven”. Wellicht kunnen en willen eenige onzer lezers U een paar titels noemen. In de rubriek „Boekaankondigingen” van deze aflevering vindt U een tweetal genoemd, dat in het bezit van den Red. is en dat hij U gaarne voor korten tijd te leen wil zenden. Daar zij in dit Weekblad niet zijn besproken, geschiedt dit nu meteen; zij zijn mogelijkerwijs ook aan andere belangstellenden niet bekend.