

Sammlern behandelte zeigen können, obgleich es wohl bekannt ist, daß der Flotationsprozeß mit den letzteren sehr viel besser geht als mit reinen Mineralien. Man hat deshalb anzunehmen versucht, daß nicht der Randwinkel, sondern dessen Hysteresis für das Flotationsvermögen entscheidend sein soll, ja sogar angenommen, daß die Werte mit reinen Mineralien falsch sind²⁾. Obwohl das letztere in einem Falle widerlegt worden ist³⁾, ist diese Frage noch umstritten.

²⁾ I. W. Wark and A. B. Cox, Principles of Flotation. An Experimental Study of the Effect of Xanthates on Contact Angles at Mineral Surfaces. A. I. M. M. E., Techn. Publ. No. 461.

³⁾ S. F. Ravitz and R. R. Porter, Oxygen-free Flotation, I. Flotation of Galena in Absence of Oxygen. A. I. M. M. E., Techn. Publ. No. 513. Auch eigene Versuche an Kupferkies, Arsenkies und Bleiglanz zeigen dieselbe Tatsache.

Von meinen Resultaten ausgehend, ist es indessen gut denkbar, daß die Erklärung darin liegt, daß die Sammler auf die Induktionszeit stärker einwirken als auf den Randwinkel.

Zusammenfassung.

Damit eine Luftblase an einer Mineraloberfläche haften soll, ist notwendig, daß sie diese eine gewisse geringste Zeit, die Induktionszeit, berührt hat. Die Induktionszeiten sind in verschiedenen Fällen sehr verschieden. Es sind solche Zeiten kürzer als 0,1 sec und länger als 1 Tag gemessen worden. Die Variationen beruhen teils auf der Größe der Luftblase, eine kleine Blase gibt kürzere Induktionszeit als eine große, teils auf der Behandlung der Oberfläche. Die bei der Flotation gebrauchten Sammler verkürzen sie, drückende Reagenzien verlängern sie.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten
Kapillarität, Adsorption, heterogene
Katalyse usw.).

M. S. Belenki-Baku, W. P. Jousé und L. J. Kowalewa, **Benetzungswärme metallisierter Kohle.** (Z. anorg. allg. Chem. 212, 362, 1933.)

Es wurden die Zusammenhänge zwischen der Aktivität als Adsorbens und Katalysator und der Benetzungswärme metallisierter aktivierter Kohlen untersucht. Dabei ergab sich folgendes. Bei der bei 100–105° getrockneten Kohle nimmt die Benetzungswärme mit steigendem Gehalt an Metall rasch ab und erreicht bei einer gewissen Konzentration einen nahezu konstanten Wert, bei weiterer Erhöhung der Metallkonzentration fällt der Wärmeeffekt daraufhin wieder langsam ab. Erheblich höhere Benetzungswärmen werden für Kohlen erhalten, die nach ihrer Metallisierung bei 250–270° gegläut worden sind.

Beziehungen zwischen Benetzungswärme, Adsorptionsvermögen und dem Gehalt der Kohle an oberflächlich abgeschiedenem Metall ergaben sich nur für die auf 250–270° erhitzte Kohle.

Versuche über die katalytische Wirksamkeit metallisierter Kohlen lassen folgende Deutung des Reaktionsmechanismus als naheliegend erscheinen. Bei einer nur geringen Konzentration des Metalls an der Oberfläche der Kohle bildet sich nur eine verhältnismäßig kleine Zahl von Aktivierungszentren des Metalls. Bei zunehmender Metallkonzentration nimmt die Anzahl der Aktivierungszentren zu und die Benetzungswärme dementsprechend ab. Bei weiterer Konzentrationserhöhung bleibt die Anzahl der Aktivierungszentren ziemlich konstant und der Wärmeeffekt strebt einem gewissen Grenzwert zu. Br.

O. Schmidt-Ludwigshafen, **Welche Elemente sind Hydrierungskatalysatoren?** (Z. physik. Chem. Abt. A. 165, 209, 1933.)

Am Beispiel der Hydrierung des Äthylens bei mäßigen Reaktionsbedingungen (t_0 —200°, $p = 1$ Atm.) wird gezeigt, daß es zwei verschiedene Klassen von Hydrierungskatalysatoren gibt, bei denen der Mechanismus der Wasserstoffaktivierung sehr verschiedenartig ist. Die Elemente der ersten Klasse, die Alkali- und Erdalkalimetalle, stehen auf oder in der Nähe der Maxima der großen Perioden der Atomvolumenkurve. In der Reihe der Alkalien ist dabei die Aktivität um so größer, je größer das Atomvolumen ist. Allgemein ist die Aktivität dieser Elemente im günstigsten Fall mittelmäßig, die Austrittsarbeit ist klein. Die Aktivität des Wasserstoffs führt primär zur Bildung von H^- , das nur wenig beständig ist und im Kristallgitter vagabundiert.

Die Elemente der zweiten Klasse, die der Eisen- und Platingruppe, Kupfer, Chrom, Mangan und Rhenium stehen auf den Minima der großen Perioden der Atomvolumenkurve. Die Aktivität dieser Elemente ist im allgemeinen um so größer, je kleiner ihr Atomvolumen ist. Diese Elemente können ferner in kompakter Form mit freiem Wasserstoff keine Hydride bilden, es entstehen nur feste Lösungen, in denen H_2^+ enthalten ist.

Es ist wahrscheinlich, daß die Hydrierung der ersten Klasse eine Reaktion zwischen Äthylen und atomarem Wasserstoff, in der zweiten Klasse eine Ionenreaktion zwischen negativ geladenem Äthylen und positiven Wasserstoffionen ist. Ob die seltenen Erden Hydrierungskatalysatoren im obigen Sinne zu liefern vermögen, wird noch geprüft. Br.

O. Erbacher-Berlin-Dahlem, **Über die Natur der spontanen Abscheidung von Polonium auf Silber in verschiedenen Säuren.** (Z. physik. Chem. Abt. A. 165, 421, 1933.)

Bei der spontanen Abscheidung von Polonium auf Silber in verschiedenen Säuren erfolgt zunächst ein elektrochemischer Austausch der Silberatome mit

den edleren Poloniumionen und daran anschließend ein mischkristallartiger Einbau des Poloniums in das sich bildende Silberperoxyd. Br.

E. Berl-Darmstadt und L. Reinhardt, **Über die Natur der aktiven Kohlen II.** (Z. physik. Chem. Abt. A. 166, 81, 1933.)

Die aktiven Eigenschaften einer Kohle werden nicht durch die kristallographisch vollkommen ausgebildete und ungestörte Oberfläche der Graphitprimärteilchen hervorgerufen. Sie sind vielmehr bedingt durch das Vorhandensein von Störungsstellen, d. h. durch ungesättigte Kohlenstoffatome in der gesamten Oberfläche der Kohleprimärteilchen, deren Bildung die Aufgabe der verschiedenen Aktivierungsprozesse ist. Je nach der Teilchenform tragen ferner die Randatome oder die Störungsstellen in der Blättchenebene in verschiedenem Maße zur Aktivität bei.

Die Stärke der Aktivität wird nur durch die Anzahl der ungesättigten Kohlenstoffvalenzen im Kohleteilchen bedingt. Die höchstaktive Kohle muß demnach aus freien Kohlenstoffatomen, also aus amorphem Kohlenstoff bestehen, dieser ist jedoch aus energetischen Gründen in reinem Zustand nicht existenzfähig. Br.

R. Klar-Frankfurt a. M., **Über den Zusammenhang von adsorptionsaktiven Zentren und katalytischer Wirksamkeit.** (Messungen an aktivem Eisen.) (Z. physik. Chem. Abt. A. 166, 273, 1933.)

Es wurde das Adsorptionsvermögen von Äthylen, Athan und Wasserstoff an Eisenproben verschiedener Aktivität untersucht, die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen mit Äthylen wurden zur Bestimmung der aktiven Zentren der Präparate ausgewertet. Mittels der gleichen Eisenproben wurden Äthylenhydrierungen durchgeführt. Dabei zeigte sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Höhe des Adsorptionspotentials und der katalytischen Wirksamkeit. Br.

W. J. Müller-Wien und W. Machu, **Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XIX. Über den Abbau der natürlichen Oxydschicht des Eisens beim Rostvorgang.** (Z. physik. Chem. Abt. A. 166, 357, 1933.)

Die beim Rosten einer geschützten Elektrode auftretenden freiliegenden Eisenflächen lassen sich nicht nur indirekt aus der i_0 , t_p -Kurve feststellen, sondern können auch direkt durch das optisch verschiedene Verhalten der Schicht an den freigelegten Stellen und den noch bedeckten Stellen geometrisch ausgemessen werden.

Als Gesetz des Abbaues der Oxydschicht wurde das einfache Exponentialgesetz festgestellt, woraus sich als Maßzahl für verschiedene Fälle die Halbwertszeit der Auflösung der Oxydschicht ergibt. Br.

Ilin, B., W. Sementschenko und W. Iwanow, **Oberflächenerscheinungen an der Grenze fester Körper/Lösung. Veränderung der Benetzungswärmen in Lösungen oberflächenaktiver Stoffe bei Einführung von Elektrolyten.** (Z. physik. Chem. Abt. A. 166, 382, 1933.)

Es wurden die Benetzungswärmen der Kohle mit wässrigen Natriumchloridlösungen, wässrigen Lösungen von Isopropylalkohol und Isobutylalkohol in Gegenwart von Natriumchlorid als Elektrolyt untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Benetzungswärme des hydrophoben Systems (Kohle) mit oberflächenaktiven Lösungen bei Zufügung eines Elektro-

lyten steigt, und zwar mit großen Abweichungen von der Additivitätseigenschaft. Diese Erhöhung der Benetzungswärme wird durch eine Formel erklärt, die unter Voraussetzung einer Vergrößerung des durchschnittlichen verallgemeinerten Momentes des Lösungsmittels bei Einführung eines Elektrolyten abgeleitet ist. Br.

F. Rogowski-Berlin-Dahlem und K. Söllner, **Vorläufiger Bericht über die Bedeutung der Gasphase für die Bildung von Emulsionen.** (Z. physik. Chem. Abt. A. 166, 428, 1933.)

Emulsionen sehr verschiedener Flüssigkeiten, wie der Systeme Paraffinöl—Wasser, Toluol—Wasser, Toluol—Äthylenglykol sowie Quecksilber—Wasser, im Ultraschallfeld oder durch Schütteln hergestellt, sind sehr verschieden, je nachdem ein Gas als dritte Komponente vorhanden ist oder nicht. Gashaltige Emulsionen sind sehr viel leichter herstellbar und sehr viel beständiger als gasfreie Emulsionen. Br.

W. Seith-Freiburg i. Br. und A. Keil, **Diffusion in Gold—Blei- und Silber—Blei-Legierungen. 3. Mitteilung über Diffusionen von Metallen im festen Blei.** (Z. physik. Chem. Abt. B. 22, 350, 1933.)

Es wurde versucht, den Mechanismus der Diffusion von Gold und Silber in Blei durch Bestimmung der Selbstdiffusion von Blei, das 0,03 Atomprozent Gold oder 0,08 Atomprozent Silber enthielt, zu ermitteln. Br.

W. Marx-Karlsruhe, **Zur Kenntnis der Zersetzung aliphatischer Äther durch heterogene Katalyse.** (Z. physik. Chem. Abt. B. 23, 33, 1933.)

Bei höherer und geringerer Belegungsichte wurde in einer Kreislaufapparatur die Kinetik des Zerfalls von Diäthyl-, Dinormalpropyl- und Diisopropylätherdampf an Bauxit in die entsprechenden Olefinkohlenwasserstoffe und Wasser untersucht. Bei höherer Belegungsichte wirkte das im Verlauf der Reaktion entstehende Wasser hemmend. Bei niedrigerer Belegungsichte wurde der gesamte Äther bei Beginn sofort adsorbiert, das im Verlauf der Reaktion entstehende Wasser blieb ebenfalls am Kontakt und nur die Olefinkohlenwasserstoffe wurden desorbiert.

Die Zahl der aktiven Stellen des Bauxitkatalysators betrug in dem Temperaturgebiet von 144 bis 289° C etwa $2 \cdot 10^{18}$ und $1 \cdot 10^{20}$ für 1 g Kontakt. Br.

J. H. de Boer-Lindhoven und J. J. Lehr, **Atomarer Wasserstoff an Glas und Kalziumfluorid.** (Z. physik. Chem. Abt. B. 22, 423, 1933.)

Von einer Glasoberfläche werden ungefähr $3 \cdot 10^{15}$ Wasserstoffatome je qcm adsorbiert. Eine vakuumsublimierte Kalziumfluoridoberfläche nimmt mehr Wasserstoffatome als Glas auf, wobei auch die Druckabnahme schneller vonstatten geht. Die Wasserstoffatome werden im letzteren Fall ferner stärker gebunden als an Glas. Bei gewöhnlicher Temperatur werden sie nicht wieder abgegeben, wohl aber beim Erhitzen infolge einer Sinterung der Oberfläche. Br.

M. Schunkert-Münster i. W., **Über die Auflösung von Metallen in Säuren.** (Z. physik. Chem. Abt. A. 167, 19, 1933.)

Zusätze von Albumin, Agar, Dextrin, Kasein, Stärke, Saponin setzen die Auflösungsgeschwindigkeit von Eisen und Zink in konzentrierten und verdünnten Säurelösungen herab, wobei die Reihenfolge ihrer Wirksamkeit parallel ihrer Adsorbierbarkeit

verläuft. Die starken Elektrolyte Methylviolett und Methylenblau erniedrigen die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in konzentrierter Schwefelsäure und erhöhen sie beim Zink in verdünnter Schwefelsäure. Stark dissoziierte Salze wirken in manchen Fällen hemmend, in anderen beschleunigend auf die Auflösungsgeschwindigkeit infolge von Veränderungen der Dissoziation in der Lösung. Br.

II. Film- und Fadenforschung (einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme).

Sakostschikoff, A. P., und G. A. Korshe-niovsky, **Entwicklungsgang des Baumwollhaares.** (Faserforschung 9, 249, 1932.)

Beginn des Wachstums schon in der Blütezeit. Nach 18 Tagen Bildung strukturloser Häutchen (Kutikula). Dann deren Verdickung und Rückgang des Protoplasmas. Die Quellungsverhältnisse in Kupferoxyd-Ammoniak zeigen, daß erst nach 32 Tagen der Endzustand erreicht ist. Dabei offenbaren sich über 20 Wuchsringe. Neben der Spiralstruktur scheint ein Netz zu bestehen, das auf dem Haar liegt.

R. E. Lg.

S. E. Bresler-Leningrad, J. B. Chariton, B. A. Talmud und D. L. Talmud, **Solvation der Molekeln und die Zustandsgleichung der Adsorptionsschicht.** (Z. physik. Chem. Abt. A 165, 195, 1933.)

Polare Molekeln, die sich auf der Oberfläche von Wasser als Adsorptionsschicht befinden, werden durch Einführung von Elektrolyten und von Glykose in das Wasser dehydratisiert. Im einzelnen wurde systematisch die Dehydratation der nichtlöslichen Adsorptionsschichten des Zetylkohols und der Ölsäure unter diesen Bedingungen untersucht. Es zeigte sich, daß sich die Wirkung von Kationen und Anionen in lyotropen Reihen anordnet. Die Dehydratation ist mit der elektrostatischen Wechselwirkung polarer Gruppen in der Adsorptionsschicht verbunden. Ferner wird die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht bei der Dehydratation verändert. Br.

A. Glazunov-Přibram, **Über das Gefüge des kathodischen Niederschlages.** (Z. physik. Chem. Abt. A 167, 393, 1934.)

Der Prozeß der Metallabscheidung bei der Elektrolyse ist in seinem Wesen ein Kristallisationsprozeß, wobei die Geschwindigkeit des Wachstums des Kathoden-niederschlages den Stromlinien nach und senkrecht zu ihnen erfolgt. Br.

Trillat, J. J., **Elektronenbeugung an Zellulosefilmen.** (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198, 1025, 1934.)

Die frischen, etwa 10 μ dicken Filme von Trinitro-, Triazetyl-, Tributyl- und Tripropionyl-zellulose erscheinen hiernach anfangs amorph. Nach einigen Stunden beginnt Bildung einiger Mikrokristalle. Nach einigen Tagen ist der ganze Film aus Mikrokristallen aufgebaut.

R. E. Lg.

Long, J. D., W. E. Singer und W. P. Davey, **Die Faserstruktur („Fibering“) von Kautschuk. Das zeitliche Nachhinken („Time Lag“) und seine Beziehung zur Kautschukstruktur.** (Ind. Engng. Chem. 26, 543, 1934.)

Nach einem Verfahren von Acken, Singer und Davey (Ind. Engng. Chem. 24, 54, 1932; Ref.

Kolloid-Z. 62, 109, 1933), wobei mit einer besonderen Vorrichtung in rasch aufeinander folgenden und fest bestimmten Zyklen ein Streifen vulkanisierten Kautschuks gedehnt und wieder entspannt wurde, ließ sich ein bestimmtes Zeitintervall ermitteln, nach welchem erst bei der Dehnung Röntgeninterferenzen auftraten. Zeitlich hinkten also diese Interferenzen dem Spannungszustand nach.

Bei Dehnungen von 420 bzw. 515 Proz. zeigt sich nun, daß ein zeitliches Nachhinken bei Temperaturen $< 30^\circ$ kaum auftritt, während es bei $> 35^\circ$ sehr deutlich ist. Durch eine Vorerhitzung auf 55° im gedehnten Zustand ändert sich hierbei nichts. Versuchsstücke, welche ein Jahr zuvor ähnlich behandelt waren, zeigen das zeitliche Nachhinken jetzt erst bei verstärkter Dehnung; die Faserstruktur scheint also dauernd gereckt worden zu sein. Durch Verlängerung der Entspannungsperiode ändert sich das zeitliche Nachhinken kaum. Verlangsamt man dagegen die Dehnungsperiode, so verringert sich das zeitliche Nachhinken deutlich.

Verf. schließen aus diesen Beziehungen auf die Konstitution des Kautschukmoleküls. An Stelle der Anschauung von E. A. Hauser (Gummi-Ztg. 40, 2090, 1926) über den Molekülbau halten sie eine andere, viel regelmäßigere Anordnung auf Grund dieser Verhältnisse für erwiesen. Pr.

Sanborn, J. R., **Mikrobiologische Erzeugung von Filmen.** (Ind. Engng. Chem. 26, 532, 1934.)

In Fortsetzung einer früheren Studie (Ind. Engng. Chem. 25, 288, 1933; Ref. Kolloid-Z. 67, 245, 1934) wird eine große Zahl von Mikroorganismen aufgeführt, die im Gang der Fabrikation von Zellstoff und von Papier als Schleimbildner störend auftreten. Durch spezielle Kulturmaßnahmen lassen sich aber u. U. auf diesem Wege Stoffe von technisch brauchbaren Eigenschaften bilden.

Teils handelt es sich bei diesen Schleimen um die Synthese neuer Komplexe aus Abbauprodukten der Zellulose, teils um die Bildung schleimiger Lösungen, teils auch nur um gelatinöse Aufschwemmungen bewachsener Holzfasern. Diese Produkte, welche von den Spezies *Oidium* und *Monilia* erzeugt werden, enthalten z. B. einen in saurem Methanol löslichen Anteil, Bestandteile, die der Oxy- oder Hydrozellulose ähneln, und einen in 17,5 Proz. NaOH nicht aufschließbaren Teil.

Nähere Angaben über biologische und chemische Eigenschaften im Original.

Halbdurchsichtige, zusammenhängende, widerstandsfähige Filme lassen sich aus den Schleimen durch rasches Trocknen unter Glycerinzusatz erzielen. Es ist möglich, eine Appretur z. B. aus Harz aufzubringen. — Als Klebemittel sind die trocknenden Schleime ebenfalls geeignet. Pr.

III. Kolloidforschung

R. O. Herzog-Berlin-Dahlem und H. Kudar, **Diffusion stäbchenförmiger Kolloide. Bestimmung der Teilchengröße durch Diffusion.** (Z. physik. Chem. Abt. A 167, 343, 1934.)

Die für die Stäbchenmoleküle angegebene Diffusionsformel

$$D = \frac{k \cdot T \left(\ln \frac{c}{a} + 0,69 \right)}{6\pi \cdot \eta \cdot c}$$