

schnell gekühlt, wobei allerdings die Geschwindigkeiten in beiden Fällen sehr verschieden groß sind, so entsteht Martensit bzw. ein farbloses Glas, welches oft optisch leer ist. In beiden Fällen handelt es sich um metastabile Zustände, die sich nicht in stabile verwandeln können, da die innere Reibung einen zu großen Betrag angenommen hat. Verlangsam man aber die Abkühlungsgeschwindigkeit oder erwärmt nun nach der schnellen Abkühlung von neuem, so vermindert sich die innere Reibung, es können wieder Umwandlungen, Entmischungen eintreten, doch kann unter gewissen Bedingungen der sich ausscheidende Stoff, hier Zementit, dort Gold, in äußerst feiner, ultramikroskopischer Verteilung bleiben. Es kann aber sehr wohl Gelegenheit zum Wachstum der ultramikroskopischen Teilchen gegeben werden, einmal dadurch, daß die Er-

wärmung höher getrieben wird, oder daß die Keime, an denen sich der in metastabiler Lösung befindliche Stoff abscheidet, in zu kleiner Zahl vorgebildet sind. Der zweite Fall ist meines Wissens nur beim Goldglase verwirklicht, aber beide Ursachen müssen dazu führen, hier den Troostit in Perlit umzuwandeln, dort das Goldglas stark getrübt, lebrig werden zu lassen. Selbstverständlich kann durch noch höhere Erhitzung, Schmelzung wieder ein stabiler Zustand der Lösung erreicht werden usf. Endlich könnte man sicher noch die Umwandlung des Martensits in Perlit der Entglasung des Glases, also der Ausscheidung von Kristallen in demselben, an die Seite stellen.

*Labor. f. Elektrochemie u. physik. Chemie
der Kgl. Techn. Hochschule, Dresden.*

Ueber ein neues Urankolloid.

Von Alexander Samsonow.

(Eingegangen am 1. Dezember 1910)

Bei einem Versuch, Uranochlorid aus Uranylchlorid durch elektrolytische Reduktion darzustellen, erhielt ich außer der dunkelgrün gefärbten Uranochloridlösung einen schwarzen Niederschlag, der sich glatt in Wasser löste. Die Lösung war sehr dunkel gefärbt und zeigte beim Verdünnen einen Stich ins Gelbe. Im Spektroskop war weder das Absorptionsspektrum eines Urano-, noch eines Uranylsalzes zu sehen, sondern das Licht war ziemlich gleichmäßig auf dem ganzen Spektrum geschwächt.

Im Ultramikroskop konnte man sehr deutlich die Brown'sche Bewegung der Suspensionsteilchen sehen. Die Bewegung ist sehr lebhaft in frischen Lösungen; nach ca. 24 Stunden ist aber fast alles sedimentiert.

Bei der Kataphorese klärt sich der positive Pol, am negativen scheidet sich dicker Schlamm aus.

Die Fällungsreaktionen sind typisch für ein positives Kolloid; es sind versucht worden: Benzoat (sofort), Pikrat (wenige Augenblicke), dann Sulfat, Ferrozyanat (wenige Minuten), Chlorid (einige Stunden); Salzsäure fällt nach längerem Stehen einen Teil der Suspension, der andere löst sich unter Uranochloridbildung. In Schwefelsäure löst sich die ganze Suspension mit großer Leichtigkeit und ohne Gasausscheidung zu Uranosulfat. Durch Titration mit Permanganat ergab sich die Konzentration als

0,2 Mol UO_2 im Liter. Durch Reduktion mit Zink und abermalige Titration zeigte sich, daß die Lösung tatsächlich nur die vierwertige Stufe des Urans enthält.

Wir hätten somit eine Suspension von Uranoxyd vor uns. Ich erhielt sie auch durch Reduktion des Uranylchlorids mit Zink oder Kupfer in schwach salzsaurer Lösung. Bei der elektrolytischen Reduktion wurden 50 g Uranylchlorid in 100 ccm doppelnormaler Salzsäure verwandt.

Der Umstand, daß man bei der Reduktion des Sulfats die Fällung nicht erhält, wäre wahrscheinlich auf deren große Löslichkeit in Schwefelsäure zurückzuführen. V. Kohlschütter und H. Rossi¹⁾ erhielten das kolloide Uranoxyd bei der Reduktion mit Kupfer nicht, wahrscheinlich wegen der stärker salzsauren Natur der Lösung und vielleicht auch wegen der Anwesenheit größerer Mengen Ammoniumchlorid. Beim längeren Stehen scheidet sich aus der von mir erhaltenen Uranochloridlösung der untersuchte Niederschlag wieder aus. Vielleicht ist die von V. Kohlschütter und H. Rossi angegebene Unbeständigkeit der Uranochloridlösung zum Teil auf dieselbe Erscheinung zurückzuführen.

¹⁾ V. Kohlschütter und H. Rossi, Ueber Uranoxydsäure; Berl. Ber. 34. 1472 (1901).

Von den Urankolloiden sind bis jetzt bekannt: Das Saccharat (Th. Graham), Uranylhydroxyd (B. Szilard) und metallisches Uran (H. Kužel). Ohne die Literatur vollständig anzugeben, sei auf ähnliche Fälle von Kolloidbildung hingewiesen²⁾. Bei der elektro-

²⁾ A. Gutbier und F. Resenschenk, Ueber eine neue Modifikation des kolloiden Tellur; Zeitschr. f. anorg. Chem., 40, 266. J. Billiter, Elektrische Dar-

lytischen Reduktion ist der Vorgang besonders sauber. Das Uranochlorid scheint das Kolloid zu schützen, da die mit Uranochlorid versetzten Sole viel haltbarer sind.

Leipzig, im November 1910.

Physikalisch-Chemisches Institut.

stellung von kolloidem Quecksilber und einigen neuen kolloiden Metallen; Berl. Ber. 35, 1929.

Kolloidchemie und Photographie.

Von Lüppe-Cramer.

(Eingegangen am 28. November 1910)

(Wissenschaftl. Laboratorium der Dr. C. Schleußner-Aktiengesellschaft zu Frankfurt a. M.)

VII. Ueber anomale Adsorption und die Farbe bei den Photohaloiden.

Vor kurzen haben W. Biltz und H. Steiner¹⁾ eine Erscheinung bei der Adsorption beschrieben, die sie als *anomale Adsorption* bezeichnen. Es war den Forschern bei der Adsorption von Nachtblau durch Baumwolle und Kohle aufgefallen, daß bei Anwendung stärkerer Lösungen des Farbstoffes die Adsorption deutlich *abnahm*, so daß die in konzentrierteren Lösungen ausgefärbte Faser schwächer blau erschien, als die in mittleren Konzentrationen hergestellten Ausfärbungen. W. Biltz und H. Steiner studierten nun diesen Gang der anomalen Adsorption bei einer größeren Anzahl von Farbstoffen gegenüber Kohle, Baumwolle und Eisenhydroxydgel, wobei sich die Erscheinung wiederholte, wie denn auch die Forscher bemerken, daß jene zuerst recht auffallende „Anomalie“ sich vielleicht letzten Endes mehr als ein Charakteristikum denn als eine Ausnahme erweisen könnte.

Bei Versuchen, Halogensilbergel durch Silber direkt zu färben, war mir eine der von W. Biltz und H. Steiner ganz analoge anomale Adsorption in recht eklatanter Weise aufgestoßen, und die Verhältnisse bei diesen Adsorptionen des kolloiden Silbers durch Halogensilber scheinen mir geeignet, vielleicht eher eine Erklärung für jene Anomalie zu liefern, als manche andere Systeme.

Meine erste Versuchsreihe erstreckte sich auf die direkte Anfärbung von Bromsilbergel.

Da die Gele des Bromsilbers wenig beständig sind, so ist ein rasches Experimentieren mit ihnen erforderlich, und die

Gewinnung möglichst gleichmäßiger Produkte setzt voraus, daß man nicht mit allzu kleinen Mengen operiert. Zu einer Lösung von 9 g KBr in 150 ccm Wasser wurde jeweils eine Lösung von 12,5 g Silbernitrat in 125 ccm Wasser bei Zimmertemperatur in einem Gusse zugegeben, das käsig-flockige Bromsilber 20 Sekunden lang kräftig geschüttelt, das überstehende Wasser möglichst vollständig abgegossen, dann nochmals mit 600 ccm Wasser geschüttelt und das Wasser wieder abgegossen. Bei der raschen Veränderlichkeit des Bromsilbergels ist ein weiteres Auswaschen nicht ratsam. Zu diesen Gelen (aus je 12,5 g AgNO_3) wurde dann stets sofort das kolloide Silber, frisch hergestellt nach der Carey-Lea'schen Ferrozitratmethode²⁾, mit einem Gehalt von 1,2 Proz. Ag, zugegeben: a) 2 ccm, b) 4 ccm, c) 6 ccm, d) 8 ccm, e) 12 ccm, f) 24 ccm.

Nach Zufügung des Silbersols wurden die Gele öfters geschüttelt. Selbstverständlich wurde bei Ausschluß von hellem Tageslichte gearbeitet. Man bemerkt bei den Portionen mit geringeren Silbermengen schon nach wenigen Minuten einen Farbenumschlag, indem die ursprünglich bräunlichgelben Mischungen eine rötliche Farbe annehmen: in diesen ist auch die überstehende Lösung farblos geworden, während bei den stärkeren Silberzusätzen eine Schicht von kolloid gelöstem Silber bestehen bleibt. Nach etwa 3 Stunden wurden die Gele zunächst ausgewaschen. Ihre Färbung erscheint von a) bis f) sukzessive intensiver und von rötlich nach lila und rotbraun übergehend. Behandelt man nun aber die sämtlichen Gele mit Salpetersäure im Ueberschuß, so zeigen

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 7, 113 (1910).

²⁾ Carey-Lea, Kolloides Silber u. d. Photohaloide (Dresden 1908), 81.