entgegengesetztem Sinne als das des Wassers. Eine konzentrierte Lösung gibt tatsächlich negative Drehung, die, wenn man die Flüssigkeit verdünnt, unter denselben Bedingungen erst gegen Null abnimmt und dann positiv wird. Das Gesetz von Verdet (Proportionalität der Drehung mit dem magnetischen Feld), das sich bei allen bisher untersuchten Flüssigkeiten bestätigt findet, gleichviel ob die Drehung positiv oder negativ ist, ist auf diese Flüssigkeiten nicht anwendbar. Die einzige bis dahin bekannte Ausnahme von diesem Gesetz ist die, die das Eisen selber in dünnen Blättchen zeigt. Die Verfasser erinnern daran, daß in diesem Falle eine inzidierende Vibration, die durch das Blättchen geht, im Sinne der Ampèreströme verläuft und eine geringe Elliptizität in demselben Sinne annimmt. Das eigene magnetische Drehungsvermögen des Kolloids nimmt in sehr schwachen Feldern zunächst rasch zu, dann wächst es bald nur noch sehr langsam. Dieser Charakter ist bei der Flüssigkeit mit positiver Doppelbrechung noch viel besser ausgeprägt. Hieraus ergibt sich z. B., daß eine Flüssigkeit, die genügend verdünnt ist, um in einem starken Felde positive Rotation zu geben, die Drehung Null hat, wenn man das Feld weit genug abschwächt, und eine negative Rotation in noch schwächeren Feldern. Dieses negative magnetische Drehungsvermögen wird von einem magnetischen Zirkulardichroismus begleitet: die den Ampèreströmen parallelen Zirkularvibrationen, die sich weniger rasch fortpflanzen als die Vibrationen von umgekehrtem Sinn, werden, indem sie die Flüssigkeit durchsetzen, schwächer. Der Winkel, dessen Tangente das Verhältnis der Achsen der auftretenden elliptischen Vibration mißt, und der zugleich diesen Dichroismus mißt, vergrößert sich auch sehr langsam mit dem Feld, wenn dieses nicht sehr schwach ist. Setzt man der Flüssigkeit etwas Gelatine mit positiver Doppelbrechung zu, die am deutlichsten diese Eigenschaften besitzt, bringt die Flüssigkeit in ein kleines Gefäß und läßt sie in dem magnetischen Felde eines Elektromagneten gelatinieren, so wirkt das einmal der Wirkung des magnetischen Feldes ausgesetzte Gefäß, noch auf das polarisierte Licht ein. Die nach mehreren Tagen gemessene Rotation hat nur sehr wenig abgenommen. Diese Drehung unterscheidet sich außerdem von der eines von Natur aus aktiven Körpers; kehrt man das Gefäß um, so wechselt das Drehungsvermögen sein Zeichen, was den Symmetriebedingungen des magnetischen Feldes entspricht. Der Sinn der Drehung ist in allen Fällen demjenigen entgegengesetzt, in welchem die Ampèreströme in dem magnetischen Feld zirkulieren, in das das Gefäß gebracht wurde. Wird das Gemisch von Gelatine und Kolloid in ein Gefäß gebracht, in dem man es außerhalb des Elektromagneten anfangen läßt zu gerinnen, so ist das magnetische Feld noch fähig, ein Drehungsvermögen darin zu erzeugen von demselben Sinne, aber viel schwächer wie früher. Die kolloiden Flüssigkeiten, die diese Eigenschaften besitzen, enthalten ultramikroskopische, aber relativ große Teilchen. Man kann leicht auch ohne Mikroskop sehen, daß diese Teilchen magnetisch sind: breitet man einen Flüssigkeitstropfen auf einem horizontal in ein nicht gleichförmiges magnetisches Feld gebrachten Glasplättchen aus, so bilden die Teilchen gut sichtbare Anhäufungen in den Gegenden, wo das Feld sehr rasch wechselt. Die Diskussion dieser Erscheinungen zeigt u. a., daß die Teilchen eine verlängerte Form haben müssen und in gewissen

Fällen eine permanente Magnetisierung annehmen können. E. M.

Cotton, A., und Mouton, H., **Änderungen der magnetischen Doppelbrechung mit der Temperatur bei aromatischen Verbindungen. Unterkühlte Schmelzen und glasige Stoffe.** (Compt. rend. 149, 340—342, 1909.)

Die Verfasser untersuchen die magnetische Doppelbrechung von Nitrobenzol als Bezugsstoff und von stark unterkühlten, äußerst zähen Schmelzen von Salol und von Betol unter Änderung der Temperatur. Der Verlauf ist fast geradlinig, nur ganz schwach konkav gegen die Temperaturachse. Auch bei so starker Unterkühlung (rund 50° C unterm Schmelzpunkt), daß der Stoff glasig zähe ist, bleibt der Charakter der magnetischen Doppelbrechung derselbe wie im leichtflüssigen Zustande. E. M.

Reboul, G., **Elektrokapillare Wirkungen und Entladung in verdünnten Gasen.** (Compt. rend. 148, 617—618, 1909.)

Wird in einem Gase unter sehr geringem Druck Quecksilber, das die eine Elektrode darstellt, zur Tropfenbildung gebracht, so tritt Entladung ein, wenn das Quecksilber negativ aufgeladen war. Bei Drucken von $\frac{1}{100}$ mm wird die Entladung durch das Verhalten der Lumineszenz des Gases angezeigt. E. M.

Bayliss, W. M., **Die Eigenschaften kolloider Systeme. III. Der osmotische Druck elektrolitisch dissoziierter Kolloide.** (Proc. Roy. Soc. 84, 229—254, 1911.)

Kongorot, das Dinatriumsalz einer starken Säure, die metallisches Zink angreift und nur durch starke Mineralsäuren verdrängt werden kann, zeigt in Diffusionsversuchen das Fehlen jeglicher Hydrolyse und eine elektrolitische Dissoziation, die, auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen berechnet, bei einer Verdünnung von 28 Litern 50 Proz. und bei einer Verdünnung von 500 Litern 80 Proz. beträgt (aber geringer ist als die Dissoziation des Natriumsalzes der schwächeren Essigsäure). Im Widerspruche dazu besitzen die Lösungen einen osmotischen Druck, der, sowohl direkt (siehe die erste Mitteilung in Proc. Roy. Soc. 81, 269, 1909; Refer. Koll.-Zeitschr. 5, 221, 1910) als auch mittels der Dampfspannung gemessen, durchwegs und unabhängig von der Konzentration 90—95 Proz. des „molekularen“ Druckes beträgt, d. h. jener Werte, die sich auf Grund der Annahme berechnen würden, daß das Salz in Form undissoziierter (und nicht aggregierter) Molekel gelöst ist.

Aus den obigen Angaben geht schon hervor, daß die Kurve, welche die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration ausdrückt, eine Gerade ist und daß die Kurve, die das Verhältnis von Leitvermögen und osmotischem Druck anzeigt, gegen die Achse, auf welcher die Leitfähigkeiten aufgetragen sind, konvex ist, welche letztere Tatsache wohl auf dem Umstande beruht, daß der von den undissoziierten Molekeln herrührende Faktor des osmotischen Druckes in den konzentrierteren Lösungen relativ mehr ins Gewicht fällt. Darum wird auch jene Druckzunahme, die einer bestimmten Erhöhung des Leitvermögens (z. B. um 50 reziproken Megohm) entspricht, mit zunehmender Konzentration immer größer, außerdem ist die Kurve, die dieses Verhältnis illustriert, S-förmig gekrümmt.

Während also Kongorot, ein Dinatriumsalz, den einfachen „molekularen“ Druck gibt, liefert Chikagoblauf, ein Tetranatriumsalz, den doppelten „molekularen“ Druck. Auch die Druckmessungen an den Lösungen von Natriumkaseinogenat, Benzopurpurin und Primulin scheinen sich dieser experimentellen Gesetzmäßigkeit einzureihen, wonach der osmotische Druck von Natriumsalzen nichtdiffusibler organischer Säuren dem Natriumgehalt proportional, wenn auch kleiner ist, als bei normaler Dissoziation erwartet werden müßte. Somit erweisen sich auch die diffusiblen Kationen als osmotisch aktiv, eine Annahme, die sich auch theoretisch ableiten läßt. Daß nun das Kation des Farbstoffes wirklich diffusibel ist, geht mit Sicherheit aus der Messung der Potentialdifferenz hervor, die zwei verschieden konzentrierte, durch eine Membran getrennte Farbstofflösungen gegeneinander zeigen. Diese Potentialdifferenz entspricht nach ihrem Vorzeichen und den erhaltenen numerischen Werten einem von W. B. Hardy analog zur Nernst'schen Formel gebildeten Ausdrucke und kann vermindert, aufgehoben oder selbst ihrem Vorzeichen nach umgekehrt werden, wenn man als Außenflüssigkeit eine Natriumchloridlösung wählt, deren Ionenkonzentration resp. kleiner, gleich oder größer ist als diejenige innerhalb der Membran. Doch braucht man daraus nicht die Folgerung abzuleiten, daß das Kongorotsalz unter Bildung von Na⁺-Ionen dissoziiert; im Gegenteil legen kataphoretische Versuche die Auffassung nahe, daß Ionenaggregate gebildet werden, welche die Summe der Ladungen ihrer Komponenten mit sich führen. Auf Grund einer solchen Auffassung, die auch die Möglichkeit einer Oberflächenwirkung einschließt, könnten auch die Resultate der Leitfähigkeits- und Druckmessungen erklärbar sein.

Ein fremder Elektrolyt, z. B. Natriumchlorid, verteilt sich zwischen Farbstofflösung und Wasser, die sich zu beiden Seiten der Diffusionsmembran befinden, immer in der Weise, daß seine Konzentration im Wasser viel größer ist. Dieses Verhalten und auch die dabei beobachteten numerischen Werte entsprechen der Theorie von F. G. Donnan, nach der die Verteilung bis zur Gleichheit der Konzentrationen der undissoziierten Molekel zu beiden Seiten der Membran erfolgt, und widerspricht der Annahme von W. Biltz und A. von Vegesack, welche in einem solchen Falle die Konzentrationsgleichheit der diffusiblen Ionen annehmen. Dieser Verteilungsmodus ist auch der Grund für die in der oben zitierten ersten Mitteilung beschriebene Verminderung des osmotischen Druckes des Farbstoffes durch fremde Elektrolyte.

Ein spezieller Fall liegt vor, wenn Kohlensäure ins Außenwasser eingeleitet wird. Die nach dem obigen Gesetze kleine Menge Kohlensäure, die zur Farbstofflösung diffundiert, setzt sich mit ihr zu (blauer) Farbstoffsäure, die ausfällt, um, während Natriumkarbonat im Außenwasser erscheint (Austausch von H⁺- und Na⁺-Ionen durch die Membran), was nach dem Massenwirkungsgesetz so lange fortgeht, bis fast die ganze Säure ausgefallen und das Natrium hinausdiffundiert ist.

Soweit einige zufällige Messungen eine Berechnung erlauben, scheint Kongorotlösung den Gasgesetzen zu gehorchen, indem ihr osmotischer Druck der absoluten Temperatur proportional ist.

Carl Schorr.

Marc. R., Ueber die Kristallisation aus wässrigen Lösungen. Vierte Mitteilung. (Zeitschr. f. phys. Chem. 73, 685, 1910.)

Frühere Beobachtungen des Verf. hatten ergeben, daß bei der Kristallisation einer übersättigten wässe-

rigen Lösung im ersten Augenblick, nachdem man die Kristallisation durch Zusatz von Kristallkeimen eingeleitet hatte, die Abnahme der Konzentration eine viel größere ist, als während des weiteren Verlaufs der Kristallisation. Ferner war festgestellt, daß Zusatz von Fremdstoffen, die der Kristall adsorbiert, den Kristallisationsvorgang stark verzögert, und daß andererseits die gleichen Fremdstoffe auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Salzes keinen Einfluß haben. Auf Grund dieser Tatsachen hatte Verf. die Vermutung ausgesprochen, daß beim Einbringen der Keime in die Lösung vor dem Einsetzen des Kristallisationsvorgangs zunächst eine Adsorption der Salz-molekeln an der Kristalloberfläche stattfände. Zur Stütze dieser Annahme wurden weitere Versuche gemacht. In einer bei 0° C ausgeführten Versuchsreihe wurde die Geschwindigkeit der Kristallisation von Kaliumsulfat bzw. Kaliumbichromat nach Zusatz von Kristallkeimen unter Durchrührung der Lösung nochmals untersucht. Der Salzgehalt der Lösungen wurde entweder durch Rückstandsanalyse von 5 ccm abpipettierter Lösung oder durch Leitfähigkeitsmessung der Lösung bestimmt. Mit Hilfe der analytischen Daten wurden die Geschwindigkeitskonstanten während des Verlaufs der Kristallisation ermittelt und bei jedem Versuch das Verhält-

nis $\frac{K_A}{K_M}$ berechnet, wo K_A die Geschwindigkeitskonstante des Vorgangs in der ersten halben Minute nach Zusatz der Keime, K_M die mittlere Geschwindigkeit während des übrigen Vorgangs bedeutet. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen wurde zunächst gefunden, daß bei Zusatz von Keimen, die nicht durch Umkristallisieren oder sonstwie gereinigt waren, die im Vergleich zum sonstigen Verlauf schnelle Konzentrationsabnahme zu Anfang des Versuches ausblieb. Indem man jedoch zu immer reineren Keimen überging, konnte K_A immer weiter gesteigert werden und so Werte von $\frac{K_A}{K_M}$ bis zu 1,98 erhalten werden. Ge-

ringe Verunreinigungen, die in den Keimen vorhanden sind, können also den dem normalen Kristallisationsvorgang vorangehenden Adsorptionsvorgang erheblich verzögern. Um die Menge von Verunreinigungen festzustellen, welche erforderlich sind, um die Konstante K_A zu verkleinern, verfuhr Verf. so, daß er gut gereinigte Keime in eine gesättigte Kaliumsulfatlösung brachte, die einen ganz geringen Gehalt an Chinolin-gelb hatte. Nach halbstündigem Rühren hatten 6 g der Keime, wie kolorimetrische Untersuchung der Lösung ergab, ca 0,0015 g Farbstoff aufgenommen. Diese geringe Menge genügte schon, um bei Versuchen mit den so vorbehandelten Keimen K_A wesentlich herabzudrücken. War die von den Kristallen aufgenommene Menge Farbstoff noch ca dreimal größer,

so wurde das Verhältnis $\frac{K_A}{K_M}$ kleiner als 1,1, d. h. die Geschwindigkeit des Kristallisationsvorgangs zu Anfang und im weiteren Verlauf des Versuchs war ungefähr dieselbe.

Wesentlich anders lagen die Verhältnisse bei Versuchen, die in den gleichen Salzlösungen bei den Temperaturen 17,22 und 25° C ausgeführt wurden. Es ergab sich, daß hier der Kristallisationsvorgang ziemlich gut durch eine Reaktion erster Ordnung dargestellt wurde und daß nun das Verhältnis $\frac{K_A}{K_M}$ nur wenig höher als 1 war.