Bruni, G., und Amadori, M., Ueber das Molekulargewicht des in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Wassers. (Gazz. chim. ital. 40, II, 1—9, 1910.)

Verfasser führen eine Reihe Bestimmungen mit dem Beckmann'schen Apparat der Molekulargewichte, der kryoskopischen Erniedrigungen und des Assoziationsgrads des Wassers in Halogenderivaten (Bromoform, Äthylenbromid), Estern und Aminen an; in den Kohlenwasserstoffen war das Wasser zu wenig löslich. Aus den experimentellen Angaben geht hervor, daß in den nicht dissozilierenden Lösungsmitteln das Wasser tatsächlich Neigung zeigt, komplexe Moleküle, und in allen Lösungsmitteln in verdünnter Lösung einfache Moleküle zu bilden; in den letzteren befindet sich das Wasser höchstwahrscheinlich im Zustand von einfachen Molekülen H_2O . Es folgen einige Reihen Bestimmungen, um das Assoziationsvermögen der angewandten Lösungsmittel zu kontrollieren; dieselben wurden für das Äthylenbromid, Dimethylsuccinat und Veratrol ausgeführt; als typische Vertreter der Oxydrils-substanzen wurden Äthylalkohol, Phenol und Essigsäure angewandt. In allen Fällen findet Assoziation statt; dieselbe ist beim Äthylenbromid größer und beim Dimethylsuccinat kleiner, im Einklang mit der dielektrischen Konstante der Ester. Alkohol und Phenol verhalten sich immer wie das Wasser, Essigsäure in Äthylenbromid neigt bei unendlicher Verdünnung zu einem Wert, der $1\frac{1}{2}$ mal größer als die einfache Formel ist. Die komplexen Moleküle erhalten sich also nur in konzentrierten Lösungen und zerfallen allmählich mit dem Zunehmen der Verdünnung. Die stabilsten Komplexe sind diejenigen der Essigsäure, die instabilsten die des Wassers. Vz.

Corbino, O. M., Ueber das Majoranaphänomen in oszillierenden Feldern. (Rend. Accad. Lincei [5] 19, I, 743—746.)

Durch Anwendung einer intermittenten Beleuchtung, deren Intermissionen eine gleiche Dauer als die Halbperiode eines Wechselstromes hatten, stellt Verfasser die Rückkehr der Streifen in normale Stellung fest, woraus hervorgeht, daß die Doppelbrechung des Lichts sowohl in den negativen, als in den positiven Flüssigkeiten mit dem Felde verschwindet; dies konnte bis zur Frequenz von 1500 Perioden nachgewiesen werden. Mittels des Wehnelt'schen Apparats fand Verfasser, daß bei unvermittelter Aufhebung des orientierenden magnetischen Feldes die Teilchen, welche die Lichtbrechung hervorbringen, die normale Orientierung in einer kürzeren Zeit als $\frac{1}{20000}$ Sekunde wieder aufnehmen. Vz.

Arbeiten über allgemeine Kolloidchemie.

Paternò, E., Kolloide Lösungen. (Vorlesung gehalten an der Soc. chim. ital. [Sezione de Milano, den 30. April 1910]; s. auch Gazz. chim. ital. 40, 735.)

Verfasser erinnert, daß er im Jahre 1889 in Gemeinschaft mit R. Nasini beim Referieren über kryoskopische Versuche auf wässrigen Gallerte- und Albuminlösungen den Schluß gezogen hatte, daß den kolloiden Substanzen eine sehr große Molekularkomplexität zuzuschreiben wäre. Im September desselben Jahres veröffentlichte Verfasser eine Mitteilung über das Verhalten der kolloiden Substanzen gegenüber dem Gesetz von Raoult¹⁾, in der er nachweist,

daß die Gerbsäure in wässriger Lösung sich als kolloid verhält, während es in Essigsäurelösung ein Kristalloid ist, dessen Molekulargewicht bestimmt werden kann. Er hatte ferner konstatiert, daß auch Veratrin in Benzol kolloide Lösungen gäbe. Folglich ist die kolloide Eigenschaft einer Substanz keine innere, vom Molekül des Körpers unzertrennliche, sondern eine relative, in Gegenwart eines bestimmten Lösungsmittels auftretende Eigenschaft. Man darf annehmen, daß z. B. in Gegenwart von Wasser die Gerbsäure und die kolloiden Substanzen, ohne in eine eigentliche Lösung überzugehen, eine Schwellung erfahren und durchsichtige, homogene Gemische bilden, die doch filtrierbar sind (wie gewisse Suspensionen von Mikroorganismen) und bei Vermittlung verschiedener Substanzen gefällt werden können. So wurde die Auffassung beseitigt, daß die Eigenschaft, ein Kolloid zu bilden, der Struktur und Beschaffenheit der Substanz eigen wäre. Erst später kamen die Bestätigungen mit Anwendung der Methode von J. Tyndall (Lichtkegel), die nicht demonstrativer als diejenigen sind, die sich auf das Gesetz von Raoult und das verschiedene Verhalten in den verschiedenen Lösungsmitteln stützen. Doch zeigte W. Spring, wie schwer es ist, optisch leere Lösungen zu gewinnen. Er beobachtete, daß Salzlösungen, die gleich nach der Darstellung (vor fünf Jahren) kleine, suspendierte Körper zeigten, nun aber leer geworden sind; er folgert daraus, daß, als die Lösung dargestellt wurde, nur eine scheinbare Schmelzung des Salzes stattfand und mit der Zeit die Molekulargruppen sich bis zur größten Zerteilung reduzierten. Wäre es nicht einfacher, anzunehmen, daß die fünf Jahre Ruhe die vollständige Ablagerung der suspendierten Körper bewirkt hätten?

Ein Schritt weiter wurde durch die Anwendung des Ultra-Mikroskopes gemacht. Es besteht wahrscheinlich ein merklicher Unterschied zwischen den kolloiden Lösungen von Gallerten, Gummi, Eiweißkörpern, Gerbsäure und den Suspensionen von Au, Ag, CaF_2 , der Kieselsäure, der Sulfide. Uebrigens fehlt die Kenntnis der Beschaffenheit solcher Unterschiede. Wenig weiß man aber auch über die wirkliche Beschaffenheit der Lösung, auch die Schlußfolgerungen von P. Walden scheinen nicht endgültig zu sein, und man kann sich das Bestehen von Molekularverbindungen mit unbestimmten Verhältnissen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper schwer vorstellen. Die Lösung von festem Körper in einer Flüssigkeit kann mit der Lösung von einer Flüssigkeit in den Gasen verglichen werden, da es nicht notwendig ist, eine Verbindung anzunehmen, sondern nur eine Zustandsänderung. Bei den Kolloiden findet diese Aenderung nicht statt, und darin würde der Unterschied bestehen. Die Lösung einer Flüssigkeit in einer Flüssigkeit ist ein analoger Fall zur Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit. In diesen Lösungen ist die mechanische, wenigstens partielle Trennung der Bestandteile möglich (Diffusion in Kapillarröhren, Zentrifugieren, Dialysieren). Darin würden sich die wirklichen Lösungen den Kolloiden nähern, nur daß in letzteren die suspendierte Substanz als Molekülaggregate im festen Zustand vorkommen. Diesen kolloiden Lösungen von festen Substanzen entsprechen die Suspensionen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten (Emulsionen), von Flüssigkeiten in Gasen (Nebel).

Es folgen einige Mitteilungen über eigene Versuche, die eine bessere Aufklärung des Phänomens der Gerbsäure (die in Wasser kolloide Lösungen, in Essigsäure wirkliche Lösungen, mit osmotischem Druck

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 457 (1889.)