seits bei geringem chemischen Umsatz nur wenig CO_2 in den Gasen enthalten ist, so daß relativ reines SO_2 auf das Absorbens einwirkt und deshalb mehr SO_2 aufgelöst wird. Grube.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik und -chemie.

Wigand, A., Ueber den Zustand erstarrter Schwefelschmelzen. (Zeitschr. f. physik. Chem. 72, 752, 1910.)

Verfasser weist aus der mikroskopischen Untersuchung des Erstarrungsvorganges an dünnen Schichten von flüssigem Schwefel das Eintreten einer Entmischung der beiden homogenen ineinander gelösten Modifikationen nach. Da also das Lösungsmittel, die kristallisierbare, in Schwefelkohlenstoff lösliche Schwefelmodifikation vollständig ausfriert, so darf das Gesetz der Gefrierpunktniedrigung auf das System der beiden Komponenten angewendet werden. H. Brehm.

Lewis, Wm. C. Mc. C., Die Adsorption in ihrer Beziehung zur Gibbs'schen Theorie. Dritte Abhandlung: Die adsorbierende Quecksilberoberfläche. (Zeitschr. f. physik. Chem. 73, 129, 1910.)

Als Fortsetzung zweier vorausgegangener Arbeiten verfolgt auch die vorliegende den Zweck, den Gibbs'schen thermodynamischen Ausdruck für die Zunahme der Oberflächenkonzentration einer der Komponenten eines zweiphasigen Systems von drei Komponenten, an der die Phasen trennenden Grenzfläche experimentell zu prüfen und zu bestätigen. Im vorliegenden Falle ist metallisches Quecksilber als adsorbierende Oberfläche verwendet worden. H. Brehm.

Guye, Ph. A., Ueber eine Ursache der Unstimmigkeit zwischen den verschiedenen Berechnungsmethoden der Abweichungen vom Avogadro'schen Gesetz. (Journ. de Chim. Phys. 8, 222, 1910.)

Bei der Berechnung der Abweichungen von der Avogadro'schen Regel, die erforderlich ist bei der Molekulargewichtsbestimmung von Gasen auf Grund der Dichte, bedient man sich zweier verschiedener Methoden: Man geht entweder aus von kritischen Daten oder von den charakteristischen Koeffizienten des Gases, vor allem vom Kompressibilitätskoeffizienten. Bei der Untersuchung der Dichte des Salzsäuregases durch Gray und Burt einerseits und durch Scheuer andererseits zeigte sich, daß bei Berechnung der Dampfdichte aus den kritischen Konstanten zu niedrige, dagegen bei Berechnung mit Hilfe des Kompressibilitätskoeffizienten der richtige Wert für die Dampfdichte herauskam. Verf. weist nun darauf hin, daß derartige Unstimmigkeiten auftreten müssen, wenn die untersuchte Flüssigkeit am kritischen Punkt mehr oder weniger polymerisiert ist. Wenn nämlich am kritischen Punkt Doppelmolekeln bzw. noch höher polymerisierte Komplexe vorhanden sind, muß in der Formel zur Berechnung des Molekulargewichtes aus den kritischen

Konstanten $M = \frac{R L}{(1+a)(1-b)}$ (R Gaskonstante,

L Gewicht des Normalliters, a und b van der Waals Konstanten), wie Verf. nachweist, der Nenner größer werden, als beim Vorhandensein von nicht assoziierten Molekeln und demgemäß ein zu niedriges Molekulargewicht herauskommen. Ist andererseits die Flüssigkeit am kritischen Punkt dissoziiert, so findet man auf diese

Weise ein zu hohes Molekulargewicht. Man darf die Abweichungen vom Avogadro'schen Gesetz also nur dann aus den kritischen Konstanten berechnen, wenn man sicher ist, daß das Gas am kritischen Punkt polymerisiert ist, und es empfiehlt sich, die Messung der kritischen Konstanten zu ergänzen durch die Messung der Oberflächenspannung des verflüssigten Gases. Aus derartigen Messungen, die von Baly und Donau, Mc. Intosh und Steele, sowie von Grünmach ausgeführt wurden, geht hervor, daß die meisten Gase im flüssigen Zustande aus Einzelmolekeln bestehen, daß dagegen Salzsäure und Phosphortrichlorid aus assoziierten Molekeln bestehen. Grube.

Berthoud, A., Ueber die Unmöglichkeit, einen festen Körper zu überschmelzen. (Journ. de Chim. Phys. 8, 337, 1910.)

Während man häufig die Unterkühlung geschmolzener Stoffe und die Übersättigung von Lösungen oder Dämpfen beobachtet hat, konnte die Ueberhitzung eines festen Stoffes über seinen Schmelzpunkt noch nicht festgestellt werden. Daß eine solche Ueberhitzung nicht eintreten kann, ergibt sich aus der Theorie, welche die bei den Zustandsänderungen auftretenden Verzögerungserscheinungen auf die Wirkung von Kapillarkräften zurückführt. Diese Theorie besagt nämlich, daß beim Erstarrungspunkt eines Stoffes, bei Abwesenheit von Keimen, die auftretenden sehr kleinen Kristallteilchen im Vergleich zu ihrem Volumen eine sehr große Oberfläche und deshalb auch eine sehr große Oberflächenenergie besitzen und sich deshalb nicht aus der Flüssigkeit abscheiden können, weil mit ihrem Auftreten eine Zunahme der freien Energie verbunden wäre. Fügt man dagegen zu einer unterkühlten Flüssigkeit ein Kriställchen des festen Stoffes, so sind die Bedingungen für die Aufhebung der Unterkühlung gegeben. Betrachtet man nun einen Eisblock bei 0°C , auf dessen Oberfläche man einen Wassertropfen bringt, so breitet letzterer sich aus. Am Eis hat man dann die Oberflächen Eis-Wasser und Wasser-Luft; vor dem Zusatz des Wassertropfens hatte man die Oberfläche Eis-Luft. Der Vorgang der Ausbreitung des Wassertropfens und damit die Bildung der Oberflächen Eis-Wasser und Wasser-Luft ist von selbst eingetreten, sie bedingt eine Verringerung der Oberflächenenergie. Das heißt also, die Oberflächenenergie Eis-Luft ist größer als die Summe der Oberflächenenergien Eis-Wasser + Wasser-Luft. Da die Bildung eines Wassertropfchens auf der Eisoberfläche also eine Verringerung der Oberflächenenergie bedingt, so stehen der Schmelzung des Eises keine Widerstände entgegen, eine Ueberhitzung kann also nicht eintreten. Das Phänomen der Ueberhitzung eines festen Stoffes könnte nur dann eintreten, wenn dieser, zum Teil geschmolzen, den festen Rückstand nicht benetzen würde. Grube.

Denham, H. G., Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen. (Zeitschr. f. physik. Chem. 72, 641, 1910.)

Die Arbeit enthält u. a. eine eingehende Zusammenstellung der zahlreichen Theorien der Katalyse verbunden mit einer ausführlichen Literaturangabe. Bei der Kritik der beiden vorherrschenden Theorien, der chemischen und der „Oberflächenverdichtungstheorie“ gelangt Verfasser zu der Ueberzeugung, daß chemische Verbindung bei den durch Fermente bewirkten katalytischen Prozessen zwar eine große Rolle spielen kann, daß ihr aber eine Adsorption vorangeht, und daß diese der wichtigere Vorgang ist. Die durch