

Tabelle.

Die Stromstärke: 1,5 Ampère. Die Entfernung am Funkenmeter: 8 cm.

No.	Exposition		Submikronenzahl in dem Gesichtsfelde	Diffuses Lichtfeld	Teilchenfarbe	Bemerkungen
	Min.	Sek.				
1	0	0	212	hellgrün	grün ↓ rot und gelb	Goldhydro- sol rot ↓ mit Stich ins Violette
2	0	20"	355	grün		
3	1'	00"	280	keine wahrnehmbare Abnahme der Helligkeit grün;		
4	2'	00"	213			
5	3'	00"	162			
6	5'	00"	142			
7	8'	00"	98			
8	12'	00"	16		Nach 24 Stunden: Submikronenzahl — 100	
9	14'	00"	8		Nach Zufügung des Elektrolyten wächst die Submikronenzahl von 16 bis 150; das diffuse Lichtfeld wird braunrot	

roten und gelben Teilchen, wobei die Submikronenzahl abnimmt.

Es ist besonders merkwürdig, daß trotz der so bedeutenden Abnahme der Submikronenzahl die Farbe des Goldhydrosols sich sehr wenig ändert; es entsteht lediglich ein sehr schwacher Stich ins Violette. Es ist wahrscheinlich, daß dieses damit im Zusammenhang steht, daß in diesem Goldhydrosol noch sehr viele Teilchen enthalten sind, die als einzelne Submikronen unter den Bedingungen meiner Beobachtungen unsichtbar bleiben; die Anwesenheit solcher Teilchen wird dadurch erwiesen, daß das Gesichtsfeld immer hellgrün bleibt, sogar bei Versuch 8 und 9, und erst nach Zusatz von Elektrolyten dunkler (braunrot) wird, wobei die Submikronenzahl bedeutend wächst (vgl. Bemerkung bei Versuch 8). So kann man wohl behaupten, daß die Röntgenstrahlen unter den Bedingungen meiner Versuche nicht so tiefgehende Veränderungen der dispersen Phase verursachen als die Elektrolyte¹³⁾.

Die Umstände erlauben es mir zurzeit nicht, diese interessanten Untersuchungen über die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf kolloide Lösungen fortzuführen. Bei der ersten Gelegenheit jedoch werde ich hierauf zurückkommen.

Zusammenfassung. Meine bisherigen Versuche haben ergeben, daß X-Strahlen koagulierend wirken, und zwar in erster Linie auf größere Submikronen, die unter den Bedingungen meiner Versuche sichtbar waren, ferner, daß diese Wirkung nur so lange anhält, als das Hydrosol der Einwirkungsdauer der Röntgenstrahlen unterliegt: Die Aenderung der dispersen Phase, die durch diese Einwirkung hervorgerufen wird, schreitet selbst nach 24 Stunden nach der Unterbrechung der Exposition nicht weiter fort (vgl. Versuch 7).

Laboratorium des Hospitals St. Joseph in Lublin.

¹³⁾ Vgl. A. Galecki, Koagulationsstudien am Goldhydrosol (Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 174, 1912).

Referate.

Arbeiten allgemeinen Inhalts.

Bruni, G., und Meneghini, D., **Bildung von metallischen festen Lösungen durch Diffusion im festen Zustand.** (Rend. R. Acc. d. Linc. [5] 20, I, 9, 671—675.)

Es wird das Problem aufgeworfen, ob die Diffusion zwischen festen Körpern, im Falle von Bildung fester Lösungen, durch Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften wahrgenommen werden könne. Eine solche Veränderung erfolgt z. B. in bezug auf die elektrische Leitfähigkeit; der Zusatz eines Metalls zu

einem anderen, das sich darin im festen Zustand auflöst, erniedrigt dessen elektrische Leitfähigkeit bedeutend. Verf. untersuchen nach dieser Richtung das Paar Kupfer-Nickel, um zu ersehen, ob ihre Legierung durch Diffusion im festen Zustand stattfinden könne und ihre Bildung durch das entsprechende Siegen des elektrischen Widerstandes wahrzunehmen sei. Die Versuche wurden an einem 0,05 breiten Nickelfaden ausgeführt, der durch Elektrolyse mit Kupfer bedeckt worden war, bis die Anlagerung der Proportion entsprach, in welcher das Kupfer im Konstantan steht. Es wurde der elektrische Widerstand

des Fadens bei gewöhnlicher Temperatur und nach einer verschieden langen Erhitzungsdauer (1000^o) gemessen. Nach einer sehr leichten Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit in den ersten Stunden, die der Wirkung der Erhitzung auf die elektrische Oberfläche zuzuschreiben ist, nimmt dieselbe zuerst langsam, dann sehr rasch, endlich wieder langsamer zu, bis ein beständiger, ungemein höherer Wert als der ursprüngliche erreicht wird. In diesem Punkte hat der Faden auch äußerlich das Aussehen der Konstantans angenommen. Daß dasselbe sich praktisch vollständig gebildet hat, wird durch den Wert des erreichten Widerstandes nachgewiesen. Denn der Faden (Durchmesser 0,75 mm) hat bei 15^o eine Leitfähigkeit von $2,07 \cdot 10^4$ rec. Ohm, während Feußner¹⁾ für Konstantan mit 56,61 Proz. Kupfer, also einem dem untersuchten fast gleichen, $2,0 \cdot 10^4$ rec. Ohm bei 0^o erhält.

Damit ist also bewiesen, daß die zwei Metalle Nickel und Kupfer, die in allen Verhältnissen feste Lösungen geben, dieselben auch bilden können, indem der eine in den anderen im festen Zustande diffundiert. Andere Versuche bei verschiedenen Temperaturen, mit mehrschichtigen Fäden und mit den Paaren Kupfer-Gold, Silber-Gold sind im Gange. Vz.

Bruni, G., und Meneghini, D., **Bildung von festen Metallösungen durch Diffusion im festen Zustand.** (Rend. R. Acc. d. Linc. 20, I, 927—932, 1911.)

In einer ersten Mitteilung²⁾ hatten die Verfasser durch das Ansteigen des elektrischen Widerstandes eines mit Kupfer belegten Nickels nach Erhitzung auf hohe Temperatur nachgewiesen, daß die zwei Metalle ineinander diffundieren und feste Lösungen bilden. Nun experimentieren die Verfasser mit den Paaren Gold-Kupfer und Gold-Silber, die in allen Verhältnissen Mischkristalle bilden, in der in der zitierten Arbeit angegebenen Weise. Der Faden wurde auf 800^o erhitzt und sein Widerstand an der Doppelbrücke von Thompson nach verschiedenen Zeitabständen (zwischen 7 bis 108 Stunden) gemessen. Der Stab wurde sodann analysiert und wies beim ersten Paar 52,5 Proz. an Gold, beim zweiten 62,8 Proz. an Silber auf; der Minimalwert seiner Leitfähigkeit ergibt sich für das Paar Gold-Kupfer zu $8,3 \cdot 10^4$ rec. Ohm, für das Paar Gold-Silber zu $10,0 \cdot 10^4$ rec. Ohm (in Uebereinstimmung mit den von Matthissen gefundenen Werten). Dies beweist, daß in beiden Fällen die feste Lösung sich vollständig durch Diffusion gebildet hat. Da die Zunahme der Berührungsfäche zwischen den zwei Metallen voraussichtlich einen Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit ausüben mußte, untersuchten die Verfasser mikroskopisch und chemisch einen Faden, der aus vielen Schichten der zwei Metalle bestand. Zu diesem Zweck wurde ein Kupferfaden (0,075 Durchmesser) als Kathode abwechselnd in ein elektrolytisches Kupferbad und in ein Nickelbad je 15 Minuten lang getaucht, bis man 60 konzentrische Schichten erhielt. Die wie vorher ausgeführte Messung des elektrischen Widerstandes ergab, daß die Leitfähigkeit des Konstantans in den zwei ersten Erhitzungsstunden praktisch erreicht war; die weiteren kleinen Widerstandserhöhungen sind dem inneren Kupferkern zuzuschreiben. Versuche bei niedrigeren Temperaturen zeigen, daß die Diffusion auch bei 500^o mit einer gewissen Geschwindigkeit stattfindet; die Versuche werden weitergeführt. Vz.

¹⁾ Verhandl. d. physik. Ges. Berlin 10, 109 (1891).

²⁾ Rend. R. Acc. d. Linc. 20, I, 671.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik und -chemie.

Bayliss, W. M., **Die Eigenschaften kolloider Systeme. II. Ueber Adsorption als Vorstufe chemischer Reaktionen.** (Proceed. Roy. Soc. B. 84, 81—98, 1911.)

Bei einer Reaktion im heterogenen System sind drei Stufen zu unterscheiden: Diffusion, welche die reagierenden Stoffe aneinanderbringt; Adsorption, qualitativ und quantitativ bestimmt durch das Gibbs'sche Theorem; und endlich die eigentliche chemische Reaktion, die aber nicht in allen Fällen eintreten muß. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird durch diejenige der langsamsten Stufe bestimmt.

Bringt man die kolloiden Lösungen der blauen Kongorot-Säure und des weißen Aluminiumhydroxydes zusammen, so fällt ein blauer Niederschlag aus, der Säure und Base in adsorptiver, aber nicht in chemischer Verbindung enthält. Erst beim Erhitzen findet chemische Verbindung statt, was sich durch den Farbenschlag von blau in rot (die Farbe aller Salze der Kongorot-Säure) verrät. Analoge Erscheinungen erhält man auch mit Eisen-, Zirkonium- und Thoriumhydroxyd, wofür man nur Sorge trägt, daß die Metallhydroxyde möglichst von Säurespuren befreit werden. Auch Beobachtungen anderer Autoren an den verschiedensten Stoffen sprechen mit größerer oder geringerer Sicherheit für die Existenz von Adsorptionskomplexen kolloider, chemisch unverbundener Säuren und Basen.

Insbesondere wird zwischen Enzym und Substrat, als Vorstufe der eigentlichen chemischen Reaktion, eine Adsorptionsverbindung eingegangen, wie Verfasser schon vor mehreren Jahren (siehe Biochem. Journ. 1, 222, 1906) ausgesprochen hat. Diese jetzt allgemein angenommene Auffassung wird vornehmlich durch zwei Tatsachenreihen gestützt.

Erstens durch die Gleichheit des Verhaltens von Enzymen gegenüber indifferenten Substraten und gegenüber Substraten, auf die sie ihre spezifische Wirkung ausüben. So wird Trypsin durch Knochenkohle, Sand, Kaolin, Papier oder auch Diastase ebenso gut wie durch Kaseinogen aus einer Lösung niedergeschlagen. Ferner wird Trypsin bekanntlich durch Kaseinogen in gewisser Weise gegen Hitzezerstörung geschützt, aus welcher Tatsache auf das Bestehen einer chemischen Verbindung zwischen beiden Stoffen geschlossen wurde; da nun eine gleiche Schutzwirkung auch durch Knochenkohle (wie hier gezeigt wird) erreicht werden kann, wird im Gegenteile das Vorhandensein einer Adsorptionsverbindung zwischen Enzym und Substrat wahrscheinlich gemacht.

Zweitens muß die Geschwindigkeit der Enzymreaktion, wofür sie tatsächlich von der Menge der im betreffenden Augenblick gebildeten Adsorptionsverbindung abhängig ist, mit den relativen Konzentrationen von Enzym und Substrat, ebenso wie die Adsorptionsgeschwindigkeit selbst, durch eine exponentielle Funktion verknüpft sein. In der Tat liegen die Logarithmen der mit Trypsin und mit Invertase gewonnenen Werte auf einer Geraden, also die Werte selbst auf einer exponentiellen Kurve. Je nach den Umständen zeigt der Wert des Exponenten, welcher, ganz in Analogie mit den Versuchen an Kongorot, durch Kalziumsulfat — und zwar in den kleinsten Enzymkonzentrationen am stärksten — erhöht wird, beträchtliche Schwankungen.